





UNIVERSITY OF ILLINOIS  
AT CHICAGO  
801 S. MORGAN  
CHICAGO, IL 60607



This book is the gift of

Dreyfus Fund

UNIVERSITY of ILLINOIS











ANNALES  
DE CHIMIE



QD

1

A716

Ser. 13

v. 2

1957

PER



X

TREIZIÈME SÉRIE  
*des ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE*

---

ANNALES  
DE CHIMIE

PAR MM.

M. DELÉPINE et P. LEBEAU

---

TOME 2


— 1957 —

---

MASSON ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS  
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE  
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS, VI<sup>e</sup>

---

*Publiées avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique*



Digitized by the Internet Archive  
in 2025



# SUR LA (-)HYDROXYPINOCAMPHONE.

## ACTION DE L'ACIDE ACÉTIQUE

## SUR SA SEMICARBAZONE

Par MM. MARIUS BADOCHÉ et MARCEL DELÉPINE

La semicarbazone, dite *a*, de l'hydroxypinocamphone, issue du *d*-pinène, en solution à 10 p. 100 dans l'acide acétique est transformée à la température ambiante, au bout d'une quarantaine de jours, en une nouvelle semicarbazone isomère, dite *b*. L'une et l'autre, soumises à l'action du sodium dans l'éthanol, fournissent la même semicarbazone de *d*-*cis*, ou iso-pinocamphone.

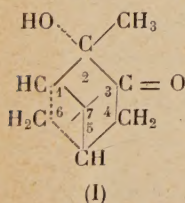
Les agents hydrolysants : acide chlorhydrique dilué, acide pyruvique, ne régénèrent pas la *l*-hydroxypinocamphone, mais chaque semicarbazone conduit à des dérivés dextrogyres de même composition que le céto-alcool initial, dont l'un seulement donne une semicarbazone.

Nous sommes loin d'avoir élucidé toutes les transformations rapportées dans ces recherches. Aussi nous en sommes-nous tenus aux faits.

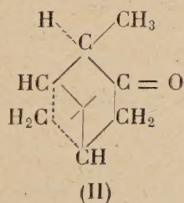
..

Ce travail fait suite à ceux déjà publiés, relativement aux mutarotations observées lors de l'action de l'acide acétique sur les semicarbazones de cétones diverses : acides pinoniques, acides pinononiques, pinocamphones, verbénone, verbanone, thuyones, nopinone, fenchone, menthones, carvomenthones.

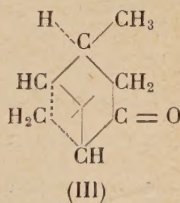
Les cétones dont l'hydroxypinocamphone (I) se rapproche le plus sont la *cis*-pinocamphone (II) et la *cis*-verbanone (III).



Hydroxypinocamphone



*cis*-Pinocamphone



*cis*-Verbanone

Dans la pinocamphone, on conçoit la possibilité d'isomérisation par suite d'une énoélisation entre  $\text{CO}$  et  $\text{H} \dots \text{C} \cdot \text{CH}_3$  qui peut permettre le passage à la forme *trans*- et réciproquement. Nous disons *peut permettre*, mais cela ne se produit pas nécessairement.

En fait, la *trans*-pinocamphone donne deux semicarbazones, mais du type *syn* et *anti* qui sont stables; tandis que la semicarbazone de la *cis*-pinocamphone (isolée d'ailleurs sous une seule forme) est isomérisable en la semicarbazone de la *trans* pinocamphone <sup>(1)</sup>.

Par contre, dans le cas de la verbanone, l'énoélisation, avec l'hydrogène de l'un ou l'autre carbone voisin, ne peut que conduire à une semicarbazone d'une cétone non isomérisable; ce qui fut constaté: il fut observé uniquement une isomérisie *syn* et *anti*, à l'azote doublement lié <sup>(2)</sup>.

L'hydroxypinocamphone est, comme la verbanone, non susceptible de modification propre à l'énoélisation, mais la transformation *syn-anti* reste possible.

En fait, voici ce que nous avons observé. Nous sommes partis d'une (-)hydroxypinocamphone, dérivant du *d*-pinène, déjà décrite par Delépine, Horeau et Mme Grandperrin-Harispe <sup>(3)</sup>, pour laquelle nous avons retrouvé sensiblement les données brutes auxquelles ils s'étaient arrêtés (F. environ  $260^\circ$ ,  $(\alpha)_D + 95^\circ$  dans l'alcool). Tout au plus avons-nous porté son point de fusion instantanée (bloc Maquenne) à  $272^\circ$ , et l'avons-nous purifiée par des recristallisations dans l'alcool méthylique (voir part. expérim.). Nous l'avons appelée semicarbazone *a* et soumise à l'action de l'acide acétique (concentration 3,6 p. 100). Nous avons vu le pouvoir rotatoire  $+ 89^\circ 8$  du début (à  $15^\circ$ ) diminuer progressivement pendant 23 jours; de la solution acétique on a pu retirer 93 p. 100 d'une nouvelle semicarbazone que nous appelons *b*. Ci-dessous les constantes principales de chacune d'elles.

	F	$(\alpha)_D$		Solubilité p. 100 dans l'éthanol à $17^\circ$
		Ethanol	Acide acétique	
Semicarbazone <i>a</i> . . . .	$272^\circ$	$+ 95^\circ$	$+ 89^\circ 8$	1
Semicarbazone <i>b</i> . . . .	$180^\circ$	$+ 72^\circ$	$- 6^\circ 2$	2,3

On remarquera de suite la grande diversité des pouvoirs rotatoires

<sup>(1)</sup> M. DELÉPINE et M. BADOCHÉ, *Ann. de Chimie*, 1948 [12], 3, 585.

<sup>(2)</sup> M. BADOCHÉ, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, 1065.

<sup>(3)</sup> M. DELÉPINE, A. HOREAU et Mme M. GRANDPERRIN-HARISPE, *Ann. de Chimie*, 1943 [11], 48, 250.



de la semi-carbazonne *b* :  $72^\circ$ , dans l'alcool ; —  $6^\circ 2$ , dans l'acide acétique, ce qui montre une fois de plus la nécessité de bien spécifier le solvant.

En solution dans l'acide acétique, la semicarbazone *b* conserve son pouvoir rotatoire pendant plusieurs jours ; cela concorde avec le rendement élevé de sa préparation.

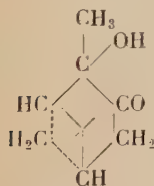
Ces deux semicarbazones ont été soumises à l'hydrolyse par les acides. Il fallait s'attendre à quelques singularités d'après les recherches antérieures de Delépine<sup>(4)</sup> : celui-ci, ayant vu que l'acide chlorhydrique agissait un peu brutalement, lui substitua l'acide oxalique ; il put mettre en évidence la production de *d*-carvone, de carvacrol et d'une substance solide, F.  $163^\circ$ - $164^\circ$ , supposée pyrazolique<sup>(3)</sup>.

En fait, par l'hydrolyse avec l'acide chlorhydrique *N* les deux semicarbazones conduisent à des résultats différents. La semicarbazone *a* ne régénère pas l'hydroxypinocamphone ( $\alpha$ )<sub>D</sub> =  $-22^\circ$  dont elle dérive, mais un liquide huileux ( $\alpha$ )<sub>D</sub> =  $+40^\circ$  (éthanol) de composition voisine, ne se combinant avec la semicarbazide que dans la proportion d'un quart ; la semicarbazone obtenue n'a pas été identifiée pour le moment. Quant à la semicarbazone *b*, elle fournit à l'hydrolyse un liquide également huileux, ( $\alpha$ )<sub>D</sub> =  $+31^\circ$  (éthanol), qui se combine quantitativement avec la semicarbazide, en redonnant le produit initial.

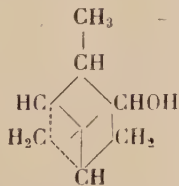
Supposant trop énergique l'action de l'acide chlorhydrique nous nous sommes adressés à une réaction de double décomposition avec l'acide pyruvique, celui-ci étant susceptible d'agir à la fois comme acide et comme cétone pouvant capter la semicarbazide libérée. Les résultats, aussi bien à la température ambiante qu'à  $100^\circ$ , n'ont guère différé de ceux obtenus avec l'acide chlorhydrique.

Etant donné les singularités ci-dessus, on pouvait se demander si les semicarbazones avaient conservé la structure pinanique, surtout en ce qui concerne la *b*, qui résulte d'un séjour prolongé dans l'acide acétique.

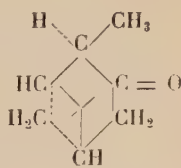
En vue de vérifier s'il y avait eu changement, nous nous sommes ressouvenus d'une étude antérieure<sup>(1)</sup>, au cours de laquelle nous avons transformé le céto-alcool en pinocamphéol, c'est-à-dire supprimé la fonction alcool tertiaire, et hydrogéné la fonction cétone en alcool secondaire (au moyen du sodium dans l'éthanol).



Céto-alcool



Pinocamphéol



cis-Pinocamphone

(4) M. DELÉPINE, *Bull. Soc. Chim.*, 1937 [5], 4, 1669.

En oxydant ensuite le pinocampéol, on retrouve une pinocamphone ; dans le cas particulier, c'est une *cis* ou isopinocampone. Cette suite de réactions a été indiquée en premier lieu par Kuwata <sup>(5)</sup>. Mais ayant transposé cette réaction aux semicarbazones nous avons retiré de l'une et l'autre une même semicarbazone, celle de la *d-cis*, ou isopinocampone qui atteste la permanence de la structure pinanique ; l'oxhydre alcoolique fut enlevé comme dans l'expérience de Kuwata, mais sans destruction totale du groupement semicarbazone.

### Partie expérimentale.

**Semicarbazone  $\alpha$  de l'hydroxypinocampone**,  $C_{11}H_{19}O_2N_3$ . — Préparée à partir de la *l*-hydroxypinocampone,  $(\alpha)_D = -22^\circ$  (éthanol), suivant la technique déjà antérieurement décrite <sup>(3)</sup>, la semicarbazone a été purifiée par recristallisation en 12 parties de méthanol bouillant. La cristallisation en 5 fractions successives n'a décelé, pour les différents lots de cristaux, qu'une faible variation du pouvoir rotatoire  $(\alpha)_D = 89^\circ 8$  (ac. acétique 3,5 p. 100), pour le premier lot et  $(\alpha)_D = 83^\circ 5$  pour le dernier. Cette faible divergence dans les pouvoirs rotatoires prouve qu'il s'agit d'une substance que l'on peut considérer comme presque unique, ne contenant au départ ni racémique, ni isomère. Cette preuve est importante pour la suite de ce travail.

Le point de fusion instantanée a été trouvé à  $272^\circ$  (bloc Maquenne) ; précédemment, on avait indiqué vers  $260^\circ$ .

**Action de l'acide acétique.** — En solution dans l'acide acétique à 3,6 p. 100, on a observé les variations suivantes du pouvoir rotatoire, à une température moyenne de  $20^\circ$ .

Immédiatement	$(\alpha)_D = 89^\circ 8$	12 jours	$(\alpha)_D = 27^\circ 5$
2 jours	$72^\circ 0$	14 »	$22^\circ 0$
3 »	$63^\circ 5$	19 »	$16^\circ 5$
5 »	$52^\circ 5$	21 »	$14^\circ$
7 »	$42^\circ 8$	23 »	$15^\circ 2$
9 »	$36^\circ 0$	26 »	$15^\circ 2$

On y a ajouté la valeur de  $k$ , vitesse horaire calculée pour une réaction monomoléculaire avec  $\rho_0$  pour le pouvoir rotatoire de départ ;  $\rho_l$ , pour la limite ;  $\rho_t$ , pour la rotation au temps  $t$  (d'après la formule  $\log \frac{\rho_0 - \rho_t}{\rho_t - \rho_l} = Kt$ ).

On a pris  $\rho_l = 15^\circ 2$  et  $\rho_0 = 89^\circ 8$ .

<sup>(5)</sup> P. KUWATA, *J. of Am. Chem. Soc.*, 1937, 59, 2509.



Temps en heures	$\rho_t$	$K \times 10^3$	Temps en heures	$\rho_t$	$K \times 10^3$
0	89°8		288	27°5	274
48	72°0	246	336	22°0	309
72	63°5	262			
120	52°5	251	23 jours	15°2	
168	41°8	266	26 jours	15°2	
216	36°0	256			

Moyenne 0,00266.

La valeur réelle avec  $\log_e$  donne  $K = 0.00612$  et temps de demi-transformation calculé, environ 113 heures. Le tableau avec 120 heures indique cette demi-transformation. La température n'ayant pas été stabilisée par une instrumentation appropriée, les chiffres ci-dessus pourraient être rectifiés, et être plus concordants, comme ceux qu'on relève dans nombre d'études cinétiques; mais ils suffisent comme indication générale de la mutarotation.

D'autres essais, effectués dans des conditions semblables, ont conduit aux mêmes résultats que ceux qui sont relatés plus haut.

Parallèlement à ces déterminations polarimétriques, et en vue d'isoler la substance correspondant à la diminution du pouvoir rotatoire, 6,2 g de semicarbazone *a*, en solution dans 60 cm<sup>3</sup> d'acide acétique, ont été laissés à la température ambiante pendant 30 à 50 jours suivant les essais.

La solution acétique, diluée avec 100 cm<sup>3</sup> d'eau fut neutralisée, d'abord avec une solution saturée de carbonate de sodium, puis vers la fin, avec du bicarbonate de sodium. Une substance gommeuse précipite et se désagrège peu à peu en un solide incolore. La désagrégation est accélérée par trituration au mortier de la substance avec une solution saturée de bicarbonate de sodium. Le précipité essoré au bout de 20 heures, lavé à l'eau puis séché, représente 96 p. 100 du poids de la semicarbazone initiale,  $F = 138^\circ$  (fus. inst.); c'est cette semicarbazone que nous avons appelée *b*.

**Purification de la semicarbazone *b*,  $C_{14}H_{19}O_2N_3$ .** — Elle est soumise d'abord à deux lavages successifs à l'éther bouillant; de la solution concentrée on retire des cristaux  $F = 144^\circ$ ;  $(\alpha)_D = 76^\circ$ , éthanol 3 p. 100, puis finalement une résine rougeâtre qui sera chromatographiée.

La fraction insoluble dans l'éther, environ 85 p. 100 de la semicarbazone brute est dissoute en 10 parties de méthanol bouillant. On récolte des cristaux  $F = 168^\circ$ ;  $(\alpha)_D = 71^\circ 5$  (éthanol). Après une nouvelle recristallisation ils fondent à  $170^\circ$ ;  $(\alpha)_D = 69^\circ 5$  (éthanol).

Ces cristaux présentent deux points de fusion, tout d'abord à  $170^\circ$ , et se resolidifient immédiatement pour fondre ensuite à  $180^\circ$ . Ils cristallisent avec un peu de solvant, ainsi que l'ont montré l'analyse élé-

mentaire et la perte de poids par chauffage sous vide. La perte de poids est relativement petite, elle a été trouvée de 2,8 p. 100 après 10 minutes de chauffage à 140° sous 15 mm ; calculée pour  $C_{11}H_{19}O_2N_3$ ,  $1/5CH_3OH$ , 2,76 p. 100.

La semicarbazone exempte de solvant fond à 180° (fus. inst.) ;  $(\alpha)_D = 72^\circ$ , éthanol ;  $c = 2$  p. 100 ;  $(\alpha)_D = -6,2$ , acide acétique,  $c = 3,2$  p. 100.

Le pouvoir rotatoire de la solution acétique est resté constant pendant les 4 jours d'observation. A l'analyse, il a été trouvé p. 100 : C, 58,41 ; H, 8,23 ; N, 18,43 ; calculé pour  $C_{11}H_{19}O_2N_3$ , respectivement 58,66, 8,44 et 18,66.

**Chromatographie sur alumine de la fraction résineuse.** — L'isomérisation par l'acide acétique de la semicarbazone *a*, fournit 10 à 15 p. 100 d'une fraction résineuse ; en vue d'y rechercher une substance cristallisée, cette résine a été chromatographiée sur une colonne d'alumine.

La résine colorée en rouge brun est soluble entièrement dans le cyclohexane renfermant 5 p. 100 environ de benzène. La moitié environ de la résine n'est pas fixée et passe avec sa coloration initiale ; elle a  $(\alpha)_D = 83^{\circ}5$  (éthanol). Le mélange à 50 p. 100 de cyclohexane et de benzène, ainsi que le benzène, n'éluent que peu de substance. L'éther par contre élue une résine peu colorée ayant  $(\alpha)_D = 72^{\circ}5$  (éthanol).

Ces résines remises en solution dans l'éther laissent déposer, au bout de plusieurs mois, des cristaux  $F = 130^\circ$  ;  $(\alpha)_D = 75^{\circ}5$  (acide acétique), nettement différents de ceux des semicarbazones *a* et *b*. Ils ont été obtenus en trop faible quantité pour être identifiés.

**Hydrolyse par l'acide chlorhydrique.** — A 1 g de semicarbazone, on ajoute 5 cm<sup>3</sup> de méthanol et 15 cm<sup>3</sup> de solution aqueuse d'acide chlorhydrique *N* ; le mélange est chauffé 15 minutes au bain-marie, puis le méthanol est distillé sous pression réduite, au refroidissement, il se sépare une substance huileuse qui est extraite à l'éther après neutralisation par la quantité correspondante de soude *N*. Après distillation de l'éther, le résidu est distillé sous pression réduite.

**1° Semicarbazone *a*.** — Elle fournit un liquide légèrement coloré en jaune,  $Eb_{0,5} = 90^\circ-110^\circ$  ; Rdt : 70 p. 100 ;  $n_D^{21} = 1,5023$  ;  $(\alpha)_D = 40^{\circ}3$  (éthanol 4,5 p. 100) sensiblement identique à celui avant distillation. A l'analyse, il a été trouvé p. 100 : C, 70,65 ; H, 9,52 ; H mobile, 0,37 et 0,45 ; calculé pour une hydroxypinocampone  $C_{10}H_{16}O_2$ , respectivement : 71,37 ; 9,59 et 0,59.

Se combine difficilement avec la semicarbazide ; au bout de 6 jours on retire 20 à 25 p. 100 d'une semicarbazone non identifiée ;  $F = 152^\circ$  ;  $(\alpha)_D = 68^\circ$  (ac. acétique 1,5 p. 100).



2° **Semicarbazone b.** — Elle fournit un liquide distillant incolore, qui jaunit rapidement,  $Eb_{0,5} = 93^{\circ}-103^{\circ}$ ; Rdt : 70 p. 100;  $n_D^{21} = 1,4946$ ;  $(\alpha)_D = 31^{\circ}$ , au lieu de  $30^{\circ}$  avant distillation (éthanol 5 p. 100). L'analyse a donné p. 100 : C, 70,39; H, 9,17; H mobile, 0,42; calculé pour  $C_{10}H_{16}O_2$  (hydroxypinocamphone) respectivement : 71,37; 9,59 et 0,59.

La substance se combine presque immédiatement avec la semicarbazide; la semicarbazone est recueillie avec un rendement de 80 p. 100 au bout de 20 heures; quelques jours après on en recueille encore une petite quantité. Elle fond à  $176^{\circ}$ , le mélange avec la semicarbazone *b* fond sans dépression à  $177^{\circ}$ . Recristallisée dans le méthanol, la semicarbazone possède  $(\alpha)_D = -4^{\circ}5$ , ac. acétique 3,3 p. 100.

Ainsi l'hydrolyse de la semicarbazone *b* conduit à une nouvelle hydroxypinocamphone, laquelle redonne la semicarbazone qui lui a donné naissance.

**Action de l'acide pyruvique sur les semicarbazones *a* et *b*.** — En essayant l'action de l'acide pyruvique sur les semicarbazones de la cétone alcool nous cherchions surtout une technique permettant de régénérer la *l*-hydroxypinocamphone de sa semicarbazone.

0,5 g de semicarbazone, 0,3 g d'acide pyruvique à 90 p. 100, soit un excès de 50 p. 100 et 2 cm<sup>3</sup> d'éthanol à  $99^{\circ}$  sont chauffés 1 heure à reflux. La dissolution est presque instantanée. Après refroidissement et au bout de 20 heures, il s'est déposé 50 p. 100 environ de la semicarbazone pyruvique,  $F = 270^{\circ}$  (fus. inst.).

La littérature indiquant un point de fusion de  $216^{\circ}$  avec décomposition, nous avons préparé la semicarbazone, à partir d'acide pyruvique et de chlorhydrate de semicarbazide, elle fond comme la précédente à  $270^{\circ}$ , ainsi que le mélange des deux.

La solution alcoolique, séparée de la semicarbazone pyruvique est alcalinisée par une solution saturée de carbonate de sodium et l'huile surnageante est extraite à l'éther.

1° **Semicarbazone *a*.** — L'huile résiduelle débarrassée de l'éther, et non distillée possède  $(\alpha)_D = 46^{\circ}$  (éthanol 5,7 p. 100). Elle ne se combine pas à la semicarbazide.

La *l*-hydroxypinocamphone elle-même, traitée par l'acide pyruvique dans les mêmes conditions que sa semicarbazone, est retrouvée intégralement et pratiquement inaltérée;  $(\alpha)_D = -18^{\circ}3$ , éthanol, au lieu de  $(\alpha)_D = -20^{\circ}$  avant traitement. De plus, la cétone retrouvée fournit une semicarbazane identique à la semicarbazone *a*,  $F = 268^{\circ}$ , sans dépression en mélange avec la semicarbazone pure  $(\alpha)_D = 89^{\circ}5$  ac. acétique.

Cette opération montre que la transformation donnant naissance à

l'huile porte bien sur la semicarbazone et non pas sur l'hydroxypinocampnone qui résulterait de la soustraction préalable du groupement semicarbazide.

2° **Semicarbazone b.** — L'opération conduit à une huile qui, sans être distillée, possède  $(\alpha)_D = 40^\circ$  (éthanol). Elle se combine facilement avec la semicarbazide, en fournissant la semicarbazone *b* de départ,  $(\alpha)_D = -5.5$ , ac. acétique,  $F = 175^\circ$ .

Dans les essais précédents la décomposition de la semicarbazone par l'acide pyruvique a été effectuée par chauffage au reflux dans l'éthanol. D'autres essais ont été effectués à la température ambiante, en triplant la quantité précédente d'acide pyruvique; au bout de 48 heures de contact on retrouve, d'une part, 65 à 70 p. 100 de semicarbazone pyruvique et, d'autre part, des huiles visqueuses présentant dans chaque cas, les caractéristiques précédentes. Enfin, la dilution dans l'eau à 50 p. 100 de l'acide pyruvique ne modifie pas les résultats déjà trouvés.

**Action du sodium et de l'éthanol sur les semicarbazones.** — Signalons, tout d'abord, que la semicarbazone *a*, la seule examinée, ne s'hydrogène pas à la température et à la pression ambiantes par l'hydrogène en présence de nickel Raney.

1° **Semicarbazone a.** — A 1 g en suspension dans 25 cm<sup>3</sup> d'éthanol à 99° on ajoute 1,3 g de sodium par petites fractions en agitant. La semicarbazone passe en solution au fur et à mesure de l'attaque du sodium. Celui-ci ayant disparu, on distille sous pression réduite la majeure partie de l'éthanol; au résidu visqueux, on ajoute 20 cm<sup>3</sup> d'eau puis on neutralise partiellement la soude par l'acide chlorhydrique dilué. Le précipité formé, essoré, lavé à l'eau, puis à l'éther, représente 30 p. 100 du poids de la semicarbazone de départ. Recristallisé dans le méthanol, il fond à 272° (fus. inst.). Le mélange avec la semicarbazone de la *d-cis*, ou isopinocampnone fusible à 282°, fond sans dépression à 277°, son pouvoir rotatoire est de  $(\alpha)_D = -96.5$  (ac. acétique 3 p. 100); nous rappelons que celui de la semicarbazone de la *d-cis*-pinocampnone pure est de  $-108^\circ$  (1). Enfin, tout comme cette dernière, le pouvoir rotatoire de la solution acétique n'est pas constant, il augmente progressivement et tend vers celui de la semicarbazone de la *d-trans*-pinocampnone. Voici les valeurs trouvées :

Immédiatement	$(\alpha)_D = -96.5$	9 jours	$(\alpha)_D = -21.4$
2 jours	$-76.7$	12 »	$+ 3.5$
5 »	$-51.7$	15 »	$+ 23.2$
7 »	$-33.8$		



Sans poursuivre nos mesures jusqu'au bout, celles effectuées pendant 15 jours sont suffisamment caractéristiques de la semicarbazone de la *d-cis*-pinocamphone.

Quant à la solution aqueuse résiduelle de la séparation de la semicarbazone de la *cis*-pinocamphone, elle est extraite à l'éther. De la solution étherée, on retire, après avoir chassé l'éther, un liquide huileux jaunâtre qui, sans être distillé, possède  $(\alpha)_D = 43.8$  (éthanol 5 p. 100); il ne donne pas de semicarbazone. Ce résidu mis en solution dans le mélange cyclohexane-benzène fournit des cristaux en longues aiguilles  $F = 180^\circ$  possédant un fort pouvoir rotatoire  $(\alpha)_D = 111^\circ$  (éthanol). La substance est soluble dans l'acide chlorhydrique en donnant une solution possédant une forte odeur anisée. L'identification de cette substance n'a pas été faite.

2° **Avec la semicarbazone *b*.** — Dans les mêmes conditions, la semicarbazone *b* a été soumise à l'action du sodium et de l'éthanol. On récolte 30 p. 100 de semicarbazone de *d-cis*-pinocamphone identique à celle obtenue ci-dessus et possédant les mêmes propriétés.

La solution aqueuse résiduelle a été extraite à l'éther; de la solution étherée on retire une huile visqueuse possédant  $(\alpha)_D = 53.7$  (éthanol 3,5 p. 100), laquelle ne donne pas de semicarbazone. Alors qu'à partir de la semicarbazone *a*, le résidu avait formé des cristaux fusibles à  $180^\circ$ , la semicarbazone *b* ne les a pas fournis.

*Paris, Collège de France*  
(Laboratoire de Chimie organique des Hormones).

---

# CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ÉTHÉR OXYDE D'ÉTHYLE, MILIEU RÉACTIONNEL, EN CHIMIE MINÉRALE (\*)

Par G. MONNIER

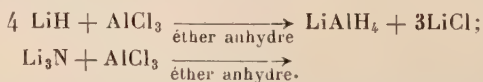
## INTRODUCTION

L'objet de notre travail est l'étude de l'éther anhydre, milieu réactionnel, en chimie minérale.

L'éther anhydre  $(C_2H_5)_2O$  est utilisé depuis longtemps pour extraire le chlorure ferrique de ses solutions aqueuses acides; plus récemment il a joué un rôle important dans l'extraction et la purification de l'uranium.

D'un autre côté on sait le rôle actif que joue l'éther anhydre en chimie organique dans la préparation des organomagnésiens et en chimie minérale dans la préparation de certains hydrures métalliques comme l'hydrure double d'aluminium et de lithium.

Initialement nous avons essayé d'adapter à la chimie des nitrures métalliques ce qu'avaient fait Finholt, Bond et Schlesinger sur les hydrures métalliques (1) :



Nous espérons préparer de nouveaux nitrures, nos échecs nous ont amené à étudier la solubilité des halogénures métalliques dans l'éther anhydre et à étudier les propriétés réactionnelles de ces solutions. L'action des molécules d'eau sur les solutions de sels métalliques dissous dans l'éther anhydre nous a conduit à une nouvelle méthode de dosage de l'eau dans différents solvants organiques. Nous avons mis en solution

---

(\*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le 22 mars 1956.

(1) A. E. FINHOLT, A. C. BOND et H. I. SCHLESINGER, *J. A. C. S.*, 1947, **69**, 1199.  
*Ann. de Chim.*, 13<sup>e</sup> série, t. 2 (Janvier-Février 1957).

sous forme de complexes halogénés solubles des halogénures métalliques insolubles lorsqu'ils sont seuls. L'action de l'aluminohydruure de lithium et du borohydruure de lithium sur ces solutions nous a permis de préparer plusieurs nouveaux hydruures métalliques complexes. Nous avons étudié les hydrates, éthérates et dioxanates des différents perchlorates métalliques; des réactions de double décomposition dans l'éther anhydre : perchlorate d'argent, halogénures métalliques nous ont permis de préparer des solutions éthérées de sels connus seulement sous forme hydratée. La dernière partie de notre exposé nous sert à coordonner nos différents résultats et à considérer l'ensemble des sels minéraux.

### Plan.

BIBLIOGRAPHIE. — *Tableau des sels métalliques solubles dans l'éther anhydre.*

Première partie. — CHAPITRE PREMIER. — *Les halogénures métalliques et l'éther anhydre.*

A. Les bromures métalliques.

1. Mise au point d'une méthode de dosage de l'eau dans différents solvants organiques.
2. Mise en solution de bromures métalliques insolubles par formation de complexes. Le bromure de lithium et les autres bromures métalliques.

B. Les iodures métalliques.

C. Les chlorures métalliques.

CHAPITRE II. — *Les hydruures métalliques et l'éther anhydre.*

A. Contribution à la chimie des aluminohydruures métalliques.

B. Contribution à la chimie des borohydruures des métaux de transition.

CHAPITRE III. — *Les nitrures métalliques et l'éther anhydre.*

CHAPITRE IV. — *Les perchlorates métalliques et l'éther anhydre.*

CHAPITRE V. — *Les nitrates métalliques et l'éther anhydre.*

CHAPITRE VI. — *Tableau de solubilité des sels de lithium dans l'éther anhydre.*

Deuxième partie. — CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.



## Bibliographie.

*L'éther anhydre milieu réactionnel en chimie minérale.*

Les références bibliographiques que l'on trouve sur l'éther solvant de sels minéraux sont nombreuses, mais jusqu'à ces dernières années peu d'auteurs ont essayé de faire réagir deux ou plusieurs corps dans l'éther anhydre. Il a fallu attendre la découverte en 1947 <sup>(2)</sup> de l'hydrure double d'aluminium et de lithium pour qu'on puisse parler de réactions de chimie minérale dans l'éther anhydre. Auparavant, les auteurs préparaient des solutions de sels métalliques et étudiaient soit la combinaison sel-solvant, soit la solution elle-même : tension de vapeur, conductibilité, etc...

Il ne saurait être question ici de donner les unes à la suite des autres les références que nous avons relevées. Nous nous contenterons de dresser le tableau des sels anhydres solubles dans l'éther anhydre tel qu'il ressort de la bibliographie (tableau I).

TABLEAU I. — *Sels métalliques solubles dans l'éther anhydre.*

O	I	II	III	IV	V	VI	VII
<sup>2</sup> He	<sup>3</sup> Li LiBr, LiI, LiBF <sub>4</sub> LiBH <sub>4</sub> , LiAlH <sub>4</sub> LiClO <sub>4</sub>	<sup>4</sup> Be BeCl <sub>2</sub> , BeBr <sub>2</sub> BeI <sub>2</sub>	<sup>5</sup> B BF <sub>3</sub> , BCl <sub>3</sub>	<sup>6</sup> C	<sup>7</sup> N	<sup>8</sup> O	<sup>9</sup> F
<sup>10</sup> Ne	<sup>11</sup> Na	<sup>12</sup> Mg MgCl <sub>2</sub> , MgBr <sub>2</sub> MgI <sub>2</sub> , MgClO <sub>4</sub>	<sup>13</sup> Al AlCl <sub>3</sub> , AlBr <sub>3</sub> AlI <sub>3</sub> , AlH <sub>3</sub>	<sup>14</sup> Si	<sup>15</sup> P	<sup>16</sup> S	<sup>17</sup> Cl

Oa	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa ou Ob	I b	II b	III b	IV b	V b	VI b	VII b
<sup>18</sup> Ar	<sup>19</sup> K	<sup>20</sup> Ca	<sup>21</sup> Sc	<sup>22</sup> Ti TiCl <sub>3</sub> TiCl <sub>4</sub>	<sup>23</sup> V	<sup>24</sup> Cr	<sup>25</sup> Mn	<sup>26</sup> Fe <sup>27</sup> Co <sup>28</sup> Ni	<sup>29</sup> Cu	<sup>30</sup> Zn ZnCl <sub>2</sub> , ZnBr <sub>2</sub> ZnI <sub>2</sub> , ZnOH <sub>2</sub>	<sup>31</sup> Ga GaCl <sub>3</sub>	<sup>32</sup> Ge GeCl <sub>4</sub>	<sup>33</sup> As AsCl <sub>3</sub> AsBr <sub>3</sub>	<sup>34</sup> Se	<sup>35</sup> Br
<sup>36</sup> Kr	<sup>37</sup> Rb	<sup>38</sup> Sr	<sup>39</sup> Y	<sup>40</sup> Zr	<sup>41</sup> Nb	<sup>42</sup> Mo MoCl <sub>5</sub>	<sup>43</sup> Ma	<sup>44</sup> Rn <sup>45</sup> Rh <sup>46</sup> Pd	<sup>47</sup> Ag AgClO <sub>4</sub>	<sup>48</sup> Cd CdI <sub>2</sub>	<sup>49</sup> In InCl <sub>3</sub>	<sup>50</sup> Sn SnCl <sub>2</sub> , SnBr <sub>2</sub> SnI <sub>2</sub>	<sup>51</sup> Sb SbCl <sub>3</sub>	<sup>52</sup> Te	<sup>53</sup> I
<sup>54</sup> Xe	<sup>55</sup> Cs	<sup>56</sup> Ba	<sup>57-71</sup>	<sup>72</sup> Hf	<sup>73</sup> Ta	<sup>74</sup> W WCl <sub>6</sub>	<sup>75</sup> Re	<sup>76</sup> Os <sup>77</sup> Ir <sup>78</sup> Pt	<sup>79</sup> Au	<sup>80</sup> Hg HgCl <sub>2</sub>	<sup>81</sup> Tl TlCl <sub>3</sub>	<sup>82</sup> Pb	<sup>83</sup> Bi	<sup>84</sup> Po	<sup>85</sup>
<sup>86</sup> Em	<sup>87</sup>	<sup>88</sup> Ra	<sup>89</sup> Ac	<sup>90</sup> Th	<sup>91</sup> Pa	<sup>92</sup> U									

<sup>(2)</sup> A. E. FINHOLT, A. C. BOND et H. I. SCHLESINGER, *J. A. C. S.*, 1947, **69**, 1199.

## Références bibliographiques.

- Li Préparation de l'hydrure double d'aluminium et de lithium. — A. E. FINHOLD, A. C. BOND, H. I. SCHLESINGER. *J. A. C. S.*, 1947, **69**, 1199.  
Solubilité et conductivité électrique des solutions de sels de lithium dans l'éther anhydre. — J. C. HAN CHU. *University microfilm, Ann Arbor, Mich.*, 1949, n° 1169.
- Be Complexe  $\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ . — P. SILBER, *Annales Ch.*, Paris, 1952, **7**, 182.
- B  $\text{BF}_3 - \text{Et}_2\text{O}$ . Electrochimie. — N. N. GREENWOOD, R. C. MARTIN. *J. Chem.*, 1950, 3030-3036.
- Mg  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 - \text{Et}_2\text{O}$ . — F. S. SEILER, H. H. ROWLEY. *Trans. III. State. Acad. Sci.*, 1940, **33**, n° 2, 117; 1940, **47**, n° 2, 159.  
 $\text{MgBr}_2 - \text{Et}_2\text{O}$ . — H. H. ROWLEY. *J. A. C. S.*, 1936, **58**, 1337-1341.
- Al  $\text{AlH}_3 - \text{Et}_2\text{O}$ . — A. E. FINHOLD, A. C. BOND, H. I. SCHLESINGER. *J. A. C. S.*, 1947, **69**, 1199.  
Etude physico-chimique des étherates du chlorure et du bromure d'aluminium. — V. A. PLOTNIKOV, M. L. KAPLAN. *Izvest. Acad. Nauk. U. S. S. R. Otdel. Khim. Nauk*, 1948, 256-261.
- Ti  $\text{TiCl}_3 - \text{Et}_2\text{O}$ . — E. WIBERG, R. USON. *Z. Naturforsch.*, 1951, **6b**, 392.  
 $\text{TiCl}_4 - \text{Et}_2\text{O}$ . — J. G. F. DRUCE. *Chemistry and Industry*, 1934, 53, 660.
- Fe  $\text{FeCl}_3 - \text{Et}_2\text{O}$ . — A. FORSTER, C. COOPER, C. JARRAU. *Trans. Chem. Soc.*, 1917, 809.
- Zn  $\text{ZnBr}_2 - \text{Et}_2\text{O}$ . — H. H. ROWLEY, R. B. ANDERSON. *J. A. C. S.*, 1941, **63**, 1908-1910.  
 $\text{ZnI}_2 - \text{Et}_2\text{O}$ . — E. WIBERG, W. HEULE, R. BAUER. *Z. Naturforsch.*, 1951, **6b**, 393.  
 $\text{ZnCl}_2 - \text{Et}_2\text{O}$ . — E. WIBERG, W. HEULE, R. BAUER. *Z. Naturforsch.*, 1952, **7b**, 579.
- Ga  $\text{GaCl}_3 - \text{Et}_2\text{O}$ . — E. WIBERG. *Angewandte Chemie*, 1953, **65**, 26.
- Ge  $\text{GeCl}_4 - \text{Et}_2\text{O}$ . — H. H. BATEY, B. PFAHLER, R. MATTAIR. *J. A. C. S.*, 1948, **70**, 3821-3824.
- As  $\text{AsCl}_3 - \text{Et}_2\text{O}$ . — O. K. KUDRA, G. S. KLEIBS. *J. Phys. Ch. U. S. S. R.*, 1941, **15**, 228-233.
- Mo  $\text{MoCl}_5 - \text{Et}_2\text{O}$ . — WARDLAW, WEBB. *J. Chem. Soc.*, 1930, 2100-2106.
- Ag  $\text{AgClO}_4 - \text{Et}_2\text{O}$ . — E. WIBERG. *Angewandte Chemie*, 1953, **65**, 29.
- Cd  $\text{CdI}_2 - \text{Et}_2\text{O}$ . — E. COHEN, HETTERSCHIJ, MOESVELD. *Z. Phys. Chem.*, 1920, **94**, 224.
- In  $\text{InCl}_3 - \text{Et}_2\text{O}$ . — E. WIBERG. *Angew. Chem.*, 1953, **65**, 28.
- Sn  $\text{SnBr}_4 - \text{Et}_2\text{O} - \text{SnI}_4 - \text{Et}_2\text{O}$ . — HARRY H., SISLER, EDW. E. SCHILLING, W. O. GROVES. *J. A. C. S.*, 1951, **73**, 426-429.  
 $\text{SnCl}_4 - \text{Et}_2\text{O}$ . — W. HIEBER, E. REINDL. *Z. Electr.*, 1940, **46**, 559-570.
- Sb  $\text{SbCl}_3 - \text{Et}_2\text{O}$ . — L. S. TARTAKOWSKII. *J. Phys. Chem. U. S. S. R.*, 1939, **13**, 1329.
- W  $\text{WF}_6 - \text{Et}_2\text{O}$ . — H. F. PRIEST, W. C. SCHUMB, *J. A. C. S.*, 1948, **70**, 2291.

$\text{WCl}_6 - \text{Et}_2\text{O}$ . — SIDWICK. *Chemical Elements and their compounds*, Oxford, 1950, 2, 1033.

Hg  $\text{HgCl}_2 - \text{Et}_2\text{O}$ . — PASCAL. *Traité de chimie minérale*, 8, 957.

Tl  $\text{TlCl}_3 - \text{Et}_2\text{O}$ . — E. WIERG. *Angew. Chem.*, 1953, 65, 27.

## PREMIÈRE PARTIE

### CHAPITRE PREMIER

#### Les halogénures métalliques et l'éther anhydre.

**Introduction.** — Reprenons le tableau des éléments dont au moins un des halogénures est soluble dans l'éther anhydre :

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Li <sup>+</sup>	Be <sup>2+</sup> Mg <sup>2+</sup>  Zn <sup>2+</sup> Cd <sup>2+</sup> Hg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>  Ga <sup>3+</sup> In <sup>3+</sup> Tl <sup>3+</sup>	Si <sup>4+</sup> Ge <sup>4+</sup> Sn <sup>4+</sup> Ti <sup>4+</sup> Zr <sup>4+</sup>	As <sup>3+</sup> Sb <sup>3+</sup>	Mo <sup>5+</sup>  W <sup>6+</sup>		Fe <sup>3+</sup> Co <sup>2+</sup>

Ce tableau montre que le lithium est le seul métal monovalent possédant des halogénures solubles dans l'éther anhydre. En effet, dans le cas du lithium la liaison halogène-métal a un caractère moins ionique que dans le cas des autres éléments monovalents.

Les bromures et iodures de lithium sont très solubles dans l'éther anhydre.

#### SOLUBILITÉ A 25° C DANS L'ÉTHER ANHYDRE (3)

LiF . . . . .	0,007 g/l	0,00027 M. l
LiCl . . . . .	0,014	0,0003
LiBr. . . . .	102	1,18
LiI . . . . .	465	3,48



Les halogénures des autres métaux solubles dans l'éther sont des halogénures de valence élevée, de caractère essentiellement covalent. La bibliographie nous donne peu de renseignements sur les propriétés des solutions dans l'éther des halogénures de lithium et ne signale aucun phénomène relatif à l'action de l'eau sur ces solutions. Nous avons étudié cette question.

**Propriétés de la solution dans l'éther anhydre du bromure de lithium.**

— ACTION DE L'EAU SUR LES SELS DISSOUS DANS L'ÉTHÉR ANHYDRE. MISE AU POINT D'UNE MÉTHODE DE DOSAGE DE L'EAU DANS DIFFÉRENTS SOLVANTS ORGANIQUES (<sup>1</sup>). — Beaucoup de faits montrent que la dissolution d'un corps ne se produit jamais sans une solvatation simultanée. On doit regarder le phénomène de la dissolution comme une réaction chimique conduisant à la formation de solvates : des hydrates dans l'eau, des étherates dans l'éther, des dioxanates dans le dioxane.

Lorsqu'on fait réagir des molécules d'eau sur un sel dissous dans l'éther anhydre, deux sortes de réactions peuvent se produire :

une hydrolyse si le sel dissous est très sensible à l'hydrolyse, comme par exemple le chlorure d'aluminium ;

une hydratation si le sel dissous est stable, car la liaison métal-oxygène de l'étherate est plus faible que la liaison métal-oxygène de l'hydrate. C'est la molécule d'eau qui chasse la molécule d'éther en donnant un hydrate insoluble. Le dioxane agit comme l'eau, il chasse l'éther en donnant des dioxanates généralement insolubles. Par exemple si à une solution dans l'éther anhydre de bromure de lithium on ajoute de petites quantités d'eau ou de dioxane, un précipité blanc d'hydrate ou de dioxanate de lithium se forme.

Une telle précipitation permettra de réaliser un dosage de l'eau si deux conditions sont remplies :

1. — La réaction de précipitation de l'eau est totale (hydrate rigoureusement insoluble).

2. — L'hydrate formé est bien défini.

En examinant le tableau de la page 5 on constate qu'il n'y a qu'un très petit nombre de sels qui soient à la fois très solubles dans l'éther anhydre et non hydrolysables. Ce sont les trois sels de lithium : LiBr, LiI, LiClO<sub>4</sub>.

Nous avons étudié l'action de l'eau sur les solutions dans l'éther de bromure de lithium et de perchlorate de lithium. La solution d'iodure de lithium est à écarter, elle ne peut convenir car elle s'oxyde spontanément à l'air et à la lumière ; au contraire, les solutions de bromure et de perchlorate sont stables.

*Appareillage.* — Nous devons opérer à l'abri de l'humidité atmo-

(<sup>1</sup>) J. C. HAN CHU, *University Microfilm, Ann Arbor, Mich.*, 1949, n° 1169.

(<sup>2</sup>) J. AUBRY et G. MONNIER, *C. R.*, 1952, 235, 1037.

sphérique, la solution à étudier est préparée et stockée dans un ballon surmonté d'une burette (\*).

Le ballon dans lequel nous faisons les précipitations a été conçu de façon à permettre les lavages, filtrations et séchage du précipité à l'intérieur du même appareil.

*Réactifs.* — Le bromure de lithium est séché à l'étuve à  $120^{\circ}\text{C}$ , le perchlorate de lithium à  $200^{\circ}\text{C}$ . L'éther est séché sur sodium. Nous utilisons trois flacons, l'éther passe de l'un dans l'autre, dans le premier du sodium en gros morceaux sert à enlever la plus grande partie de l'eau ou de l'alcool qui se trouve dans l'éther, dans les suivants du sodium en fils assure une déshydratation complète. Le sodium du dernier flacon doit rester inattaqué.

*Expériences.* — A l'aide d'une seringue hypodermique 50 mg d'eau environ sont introduits dans le ballon à précipitation (fig. 1) ; par addi-

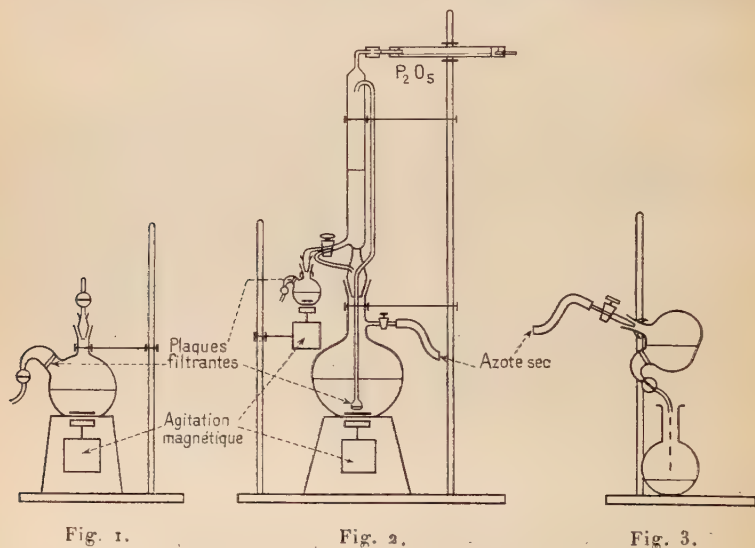


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 1. — Lavage du précipité d'hydrate.

Fig. 2. — Préparation de la solution de  $\text{LiBr}$  dans l'éther.  
Précipitation de l'hydrate  $\text{LiBr}\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

Fig. 3. — Filtration sous pression d'azote sec.

tion de 20 à 30  $\text{cm}^3$  d'éther anhydre et après agitation on obtient une solution homogène d'eau dans l'éther. Par l'intermédiaire de la burette (fig. 2) on fait tomber goutte à goutte dans cette solution la

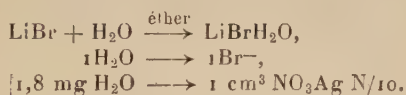
(\*) Pour éviter que le robinet de la burette se grippe nous utilisons de la graisse de silicones et nous ne laissons la solution au contact du robinet que le temps nécessaire à l'expérience.

solution du sel que l'on veut étudier. Les précipitations sont faites avec agitation continue. On s'arrête lorsque de nouvelles quantités de réactif n'amènent plus de précipitation. Après filtration et séchage du précipité par un courant d'azote sec (fig. 3), le ballon taré avant l'expérience est pesé. On obtient le poids d'hydrate précipité. Il suffit de laver le précipité une nouvelle fois à l'éther anhydre, de le sécher et de le peser pour s'assurer de la solubilité ou de l'insolubilité du précipité d'hydrate obtenu.

*Résultats.* — La solution de bromure de lithium conduit à la précipitation de l'hydrate défini  $\text{LiBrH}_2\text{O}$  rigoureusement insoluble dans l'éther.

Au contraire la solution de perchlorate de lithium conduit à la précipitation du perchlorate hydraté  $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , ce corps est soluble dans l'éther anhydre à raison de 1 g/litre à 20° C. Cette solubilité est trop grande pour permettre un dosage, seul le bromure convient.

Ainsi de petites quantités d'eau préalablement dissoutes dans de l'éther anhydre sont précipitées quantitativement sous forme de bromure de lithium hydraté  $\text{LiBrH}_2\text{O}$ . Le précipité lavé à l'éther anhydre est repris par l'eau. Le dosage des ions  $\text{Br}^-$  obtenus nous donne la quantité d'eau cherchée :



*Etude de la méthode de dosage.* — Nous allons étudier l'action d'un certain nombre de facteurs sur la précision du dosage :

1. — Influence de la concentration de la solution de bromure de lithium ;
2. — Influence d'un excès de bromure anhydre ;
3. — Influence de la quantité d'eau précipitée.

Il va de soi que les quantités d'eau introduites dans le ballon à précipitation doivent être déterminées avec le plus de précision possible. La pesée d'une seringue hypodermique de 5 cm<sup>3</sup> permet une précision de l'ordre de 0,5 p. 100 pour des quantités d'eau comprises entre 50 et 100 mg. Bien que la solubilité de l'eau dans l'éther soit de l'ordre de 2 p. 100, il faut prendre soin de ne commencer la précipitation qu'après avoir obtenu par agitation une solution homogène.



INFLUENCE DE LA CONCENTRATION  
DE LA SOLUTION DE BROMURE DE LITHIUM ANHYDRE

Concentration de la solution de LiBr en g/litre	Eau ajoutée en milligrammes	Eau trouvée en milligrammes	Erreur
60	96,6	96	0,6 p. 100
45,5	70,2	70	0,3 p. 100
26,54	100,2	99,6	0,6 p. 100

La concentration de la solution de bromure de lithium n'influe pas sur le résultat. Toutefois, il est préférable d'utiliser une solution assez concentrée, on évite ainsi de verser de grandes quantités de réactif. Par la suite nous utiliserons une solution de 50 g/litre environ.

INFLUENCE D'UN EXCÈS DE BROMURE DE LITHIUM ANHYDRE

Excès de réactif	Eau ajoutée en milligrammes	Eau trouvée en milligrammes	Erreur
Quelques gouttes de la solution de LiBr à 45,5 g/litre.	56,3	56	0,5 p. 100
10 cm <sup>3</sup> de la solution de LiBr à 45,5 g/litre.	72,5	72	0,7 p. 100

Un excès de bromure de lithium ne gêne pas, mais un lavage plus important est nécessaire.

INFLUENCE DE LA QUANTITÉ D'EAU PRÉCIPITÉE, RÉACTIF :  
SOLUTION DE BROMURE DE LITHIUM A 45,5 G/LITRE

Eau ajoutée en milligrammes	Eau trouvée en milligrammes	Erreur
12,5	12,45	0,4 p. 100
25	24,8	0,8 »
31	30,4	2,0 »
76,5	77	0,7 »
124,2	123,6	0,6 »
305,9	284	7.0 »

Dans un ballon de 100 cm<sup>3</sup> contenant de 50 à 70 cm<sup>3</sup> d'éther, on peut déterminer avec une bonne précision des quantités d'eau comprises entre 10 et 150 mg. Si la quantité d'eau est trop forte, le précipité devient trop abondant, les causes d'erreurs augmentent.

*Limite et sensibilité de la méthode.* — Nous pouvons déterminer 10 mg d'eau dans 100 cm<sup>3</sup> de solvant, c'est-à-dire en volume une partie d'eau dans 10 000 de solvant avec une erreur de 1 à 2 p. 100 (0,1 cm<sup>3</sup> de NO<sub>3</sub>Ag N/10 ou 0,002 cm<sup>3</sup> d'eau). La sensibilité est de l'ordre de 2/100 000.

*Remarques.* — 1. L'hydrate LiBrH<sub>2</sub>O très dispersé au début de la précipitation se concrète subitement, la solution devient limpide, il est facile alors de voir la fin de la précipitation. On s'arrête lorsque de nouvelles gouttes de réactif tombant dans la solution n'amènent plus de précipitation.

2. Les lavages sont effectués par agitation avec 5 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre. Après deux lavages si l'excès de bromure de lithium introduit a été faible, il n'y a plus de bromure de lithium dans le filtrat.

*Application au dosage de l'eau mélangée à différents solvants.* — Pour que cette méthode de dosage s'applique à la détermination de l'eau mélangée à différents solvants, il faut que le bromure de lithium anhydre soit soluble dans le mélange éther-solvant et que le bromure de lithium monohydraté soit insoluble dans ce même milieu.

Pour chacun des solvants étudiés, nous avons effectué une série de dosages avec des quantités d'eau comprises entre 50 et 150 mg. Les solvants ont été séchés suivant les cas sur sodium ou sur chlorure de calcium.

Nous nous sommes attaché aux solvants généralement utilisés dans les méthodes de détermination de l'eau par extraction.

Précisons un facteur important pour la bonne marche du dosage :

chaque fois qu'on utilise un solvant non miscible à l'eau il faut avant d'ajouter le réactif obtenir par addition d'une quantité suffisante d'éther anhydre et par agitation, un mélange, eau-éther-solvant homogène. Nous utilisons comme réactif de précipitation, une solution de bromure de lithium à 45,5 g/litre.

Mélange	Temps d'agitation pour obtenir un mélange homogène en minutes	Nombre de lavages à l'éther anhydre du précipité	Eau ajoutée en milligrammes	Eau trouvée en milligrammes	Erreur en p. 100
Eau-benzène . .	15	2	127,7 57,3	126 57	1,3 0,5
Eau-toluène . .	15	2	62,3	62	0,5
Eau-xylène . . .	30 60	2 2	97,4 56,5	92,5 56,4	5 0,2
Eau-éther de pétrole. . . .	10 60	2 2	132 106	106 105	20 1
Eau-chloroforme .	10	2	111	110	0,9
Eau-tétrachlorure de carbone. .	30	2	113,1	112,3	0,7
Eau-huile de paraffine . . .	15	2	137,2	135	1,6
Eau-dioxane : Le bromure de lithium donne avec le dioxane un précipité insoluble.					
Eau-acétone ; $\text{LiBrH}_2\text{O}$ est soluble dans le mélange éther-acétone.					
Eau-acétate d'éthyle : $\text{LiBrH}_2\text{O}$ est soluble dans le mélange éther-acétate d'éthyle.					
<i>Remarque.</i> — Les solutions homogènes eau-éther-xylène, eau éther-éther de pétrole sont difficiles à obtenir. Une heure d'agitation est nécessaire.					



*Action du bromure de lithium dissous dans l'éther anhydre sur quelques solides.* — Dans bien des cas il serait intéressant de pouvoir doser l'eau contenue dans un solide sans passer par l'intermédiaire d'une extraction par solvant. Dans un solide les molécules d'eau peuvent être très diversement liées. Elles peuvent être simplement juxtaposées aux molécules du solide, c'est ce qu'on appelle l'humidité. Elles peuvent appartenir au réseau cristallin d'un hydrate et s'éliminer plus ou moins facilement sous l'action d'un agent déshydratant. Elles peuvent enfin se trouver sous forme de OH dans un hydroxyde. Chaque cas demande une discussion. Il existe une bibliographie très importante sur les différentes méthodes de dosage de l'eau dans les solides. Signalons le livre de J. Mitchell, *Aquamestry*, Interscience publishers, New-York, 1948.

La méthode de K. Fischer <sup>(\*)</sup>, méthode très utilisée dont le réactif est une solution de pyridine, d'iode et d'anhydride sulfureux dans le méthanol, ne s'applique pas au dosage d'humidité des oxydes, des hydroxydes métalliques, des sels de cuivre et de fer, et des sels à réaction alcaline. Nous avons essayé la méthode au bromure de lithium dans ces déterminations :

**ACTION DE LA SOLUTION DE BROMURE DE LITHIUM SUR QUELQUES OXYDES.** — Nous avons vérifié qu'il nous était possible de déterminer l'eau d'humidité des oxydes d'aluminium et de fer. Le bromure de lithium ne réagit pas sur de tels oxydes. De plus, il n'est pas adsorbé.

**ACTION DE LA SOLUTION DE BROMURE DE LITHIUM SUR QUELQUES HYDROXYDES.** — L'alumine  $\text{Al}(\text{OH})_3$  se présente sous plusieurs formes cristallisées : bayérite et hydrargylite et sous forme de gel.

La solution de bromure de lithium dans l'éther permet de déterminer l'eau d'humidité de chacune des trois formes sans toucher aux OH. Le gel d'alumine a tendance à retenir le bromure de lithium anhydre. Il faut laver avec plus de soin.

Le gel d'hydroxyde de fer  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  se comporte comme le gel d'alumine.

Nous avons essayé de déterminer l'eau d'hydratation de différents gels de silice. Après de nombreux lavages, tout se passe comme si on déterminait l'eau d'humidité du solide  $4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

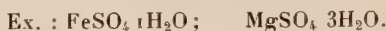
*Remarque.* — Tous nos essais ont été faits avec des échantillons passés au tamis de 120 mailles. Cette précaution est indispensable si on veut obtenir des résultats reproductibles.

---

(\*) K. FISCHER, *Angew. Chem.*, 1935, **48**, 394-396.

ACTION DE LA SOLUTION DE BROMURE DE LITHIUM SUR LES SELS HYDRATÉS.  
— Nous distinguerons trois cas :

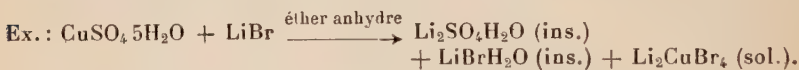
a) Les molécules d'eau du sel hydraté sont plus fortement liées que dans l'hydrate  $\text{LiBrH}_2\text{O}$ . Il n'y a pas de réaction.



b) Les molécules d'eau quittent partiellement le sel hydraté pour se fixer sur le bromure de lithium et il y a formation d'un hydrate inférieur.



c) Le cristal du sel hydraté est complètement décomposé sous l'action du bromure de lithium, le cation passe en solution sous forme de complexes solvatés.



Ce dernier cas fera l'objet d'une étude plus complète au paragraphe suivant : le bromure de lithium et les autres bromures métalliques.

*Discussion et résumé.* — Comme nous venons de le voir, notre méthode permet une détermination correcte et rapide de l'eau mélangée à différents solvants organiques : éther éthylique ; carbures aliphatiques, éther de pétrole ; benzène ; toluène ; xylène ; tétrachlorure de carbone ; chloroforme ; huile de paraffine.

Elle ne s'applique pas au dosage de l'eau dans les alcools, les cétones, les esters, le dioxane.

Notre méthode trouve son utilisation chaque fois qu'un dosage de l'eau comporte une extraction par un des solvants ci-dessus. Elle permet d'opérer sur de petites quantités de matière. Elle n'a pas la généralité d'emploi de la méthode Fischer. Mais elle peut la remplacer utilement si on a un petit nombre de dosages à effectuer. D'autre part, elle permet de doser l'eau d'humidité des oxydes et des hydroxydes, ce que ne peut faire la méthode de Fischer.

*Mode opératoire.* — L'eau à déterminer est préalablement dissoute dans une quantité suffisante d'éther anhydre, puis précipitée avec agitation par addition goutte à goutte de la solution saturée de bromure de lithium. On s'arrête lorsque de nouvelles quantités de réactif n'amènent plus de précipitation. Le précipité est filtré sous pression de gaz sec, lavé à l'éther anhydre et repris par l'eau. La détermination des ions  $\text{Br}^-$  de la solution, ainsi obtenue, nous permet de connaître la quantité d'eau cherchée :



Pour la détermination de l'eau mélangée à des solvants autres que

l'éther, il est indispensable de n'effectuer la précipitation qu'après avoir obtenu, par addition d'éther anhydre et par agitation, une solution ternaire eau-éther-solvant bien homogène.

Dans le cas de la détermination de l'eau dans les solides, des lavages plus soignés sont nécessaires, le bromure de lithium anhydre en excès est plus difficile à éliminer.

Il est commode d'opérer sur des quantités d'eau comprises entre 50 et 100 mg; la précision obtenue est de l'ordre de 1 p. 100. On peut néanmoins déterminer avec une bonne précision des quantités d'eau de l'ordre de 10 mg dissoutes dans 100 cm<sup>3</sup> de solvant, c'est-à-dire une partie d'eau pour 10 000 parties de solvant.

*Essais effectués pour trouver un indicateur de fin de précipitation.* — Il aurait été intéressant de trouver un indicateur de fin de précipitation qui, à partir d'une solution titrée de bromure de lithium dans l'éther anhydre, nous eut permis, par simple lecture sur une burette, de doser l'eau contenue dans notre prise d'essai. Toutes nos tentatives se sont soldées par des échecs. Nous en rendons compte à titre indicatif. Elles permettent de mieux connaître l'éther anhydre en tant que milieu réactionnel.

La chimie analytique fait appel à deux groupes de méthodes pour mettre en évidence la fin d'une réaction :

- a) l'emploi des indicateurs colorés;
- b) la mesure d'une propriété particulière le plus souvent électrique.

*Indicateurs colorés.* — Comme nous le verrons par la suite, l'éther nous offre quelques exemples de molécules dont la couleur change suivant qu'elles sont solvatées avec des molécules d'eau ou avec des molécules d'éther.

Le bromure de cobalt se dissout dans l'éther anhydre en donnant une coloration bleue. En présence d'eau il vire au rose. Si à une solution aqueuse d'éther on ajoute une petite quantité de bromure de cobalt, la solution est rose, lorsqu'on fait tomber du bromure de lithium dans cette solution, deux phases apparaissent, une phase aqueuse rose et une phase étherée bleue. Il n'est plus possible de voir la fin de la précipitation.

Une solution aqueuse d'éther contenant des traces de bromure cuivrique est incolore ou vert très clair, elle vire au rose lorsque les molécules d'eau de la solution ont été précipitées par le bromure de lithium. Malheureusement le virage se situe un peu avant la fin de la précipitation. On ne peut avoir qu'une indication grossière.

*Mesures électriques.* — Il s'agit de mettre en évidence la variation brusque d'une propriété au point d'équivalence. Avant le virage nous avons une solution d'eau dans l'éther; au virage nous avons de l'éther



anhydre, après le virage une solution anhydre de bromure de lithium dans l'éther.

Nous avons essayé les méthodes ampérométriques et potentiométriques :

*Méthodes ampérométriques.* — La précipitation est faite en présence de deux électrodes de platine poli de  $1\text{ cm}^2$  de surface, distantes de 4 mm sous un potentiel continu de 220 V ou alternatif de 110 V.

*Mesure en courant continu.* — La variation de la conductivité est soumise à deux phénomènes : l'ionisation du bromure de lithium, et l'oxydation lente de la molécule de bromure de lithium sous l'action de la lumière et de l'oxygène de l'air. Si on opère rapidement seul le premier phénomène intervient mais l'ionisation étant faible, la variation de la conductivité est pratiquement continue, on ne peut mettre en évidence la fin de la précipitation.

*Mesure en courant alternatif.* — En courant alternatif on n'a pas à craindre la polarisation des électrodes du fait de l'électrolyse.

Nous avons utilisé un microvoltmètre à lampe. On retrouve le même phénomène qu'en courant continu.

*Dosage rapide.* — Un maximum A met en évidence la floculation du précipité. La fin de la précipitation a lieu aux environs du point B.

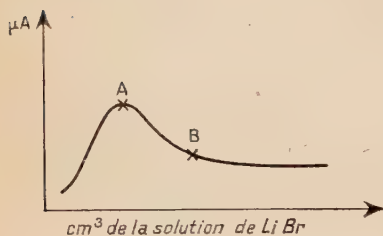


Fig. 4.

*Dosage lent.* — Si au lieu de faire des mesures rapides on s'arrête après chaque addition de bromure de lithium, on s'aperçoit que les mesures sont stables jusqu'aux environs du point B. Puis la conductivité croît en fonction du temps. Ce n'est plus la

conductivité de la solution de bromure de lithium que l'on mesure mais la conductivité des ions  $\text{Br}^-$  provenant de la dissociation du brome libéré par l'action de la lumière et de l'oxygène sur les molécules de bromure de lithium. En 24 heures, sans rien ajouter à la solution, la conductivité est multipliée par dix.

*Mesures potentiométriques.* — A l'aide du pH-mètre Radiometer nous avons effectué des mesures de potentiel entre différentes électrodes. Seul le couple Pt-Sb nous a permis de faire des mesures.

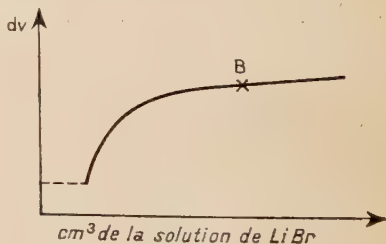


Fig. 5.

La fin de la précipitation (point B) se trouve sur le palier de la courbe et aucune mesure n'est possible.

**LE BROMURE DE LITHIUM ET LES AUTRES BROMURES MÉTALLIQUES.** — Nous avons vu au paragraphe précédent que la solution dans l'éther anhydre de bromure de lithium était capable de décomposer les cristaux de sulfate de cuivre hydraté et que du bromure cuivrique passait en solution. Nous avons étudié l'action de cette solution sur les sulfates hydratés des métaux usuels. Nous avons constaté que ce phénomène n'avait rien d'exceptionnel.

La bibliographie (tableau I) nous indique que seuls les bromures bivalents de glucinium et de zinc sont très solubles dans l'éther anhydre, et que le bromure de magnésium est peu soluble. Nous avons vérifié que les bromures anhydres de  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Ce}^{3+}$  sont insolubles dans l'éther anhydre. Le bromure de cobalt est très peu soluble (0,014 mole par litre).

*Action de la solution de bromure de lithium dans l'éther sur les sulfates hydratés des différents métaux.* — Les sels hydratés sont broyés et passés au tamis de 120 mailles. Une quantité de l'ordre de 100 mg est introduite dans le ballon à précipitation précédemment décrit (fig. 1), on ajoute 20 à 30 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre et en agitant on laisse tomber goutte à goutte un excès de la solution de bromure de lithium. Après filtration l'analyse du précipité et de la solution permet de s'assurer de la réaction réalisée.

*Résultats.* — Les sulfates  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  subissent une déshydratation partielle et donnent un sel insoluble dans l'éther anhydre.

Les sulfates  $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CdSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  subissent une double décomposition, le bromure du métal passe en solution sous forme de complexe, du sulfate de lithium et du bromure de lithium hydraté précipitent. Les réactions sont complètes.

Les nitrates et chlorures de ces mêmes métaux donnent des réactions identiques.

Les sulfates anhydres ou fortement déshydratés des mêmes métaux ( $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ ) ne réagissent plus avec la solution de bromure de lithium. Ils forment des réseaux stables vis-à-vis de l'éther.

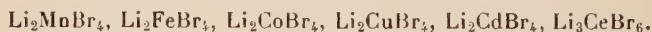
*Action de la solution de bromure de lithium dans l'éther sur les bromures anhydres insolubles.* — Les solutions obtenues lors de la décomposition des sulfates hydratés contiennent un excès de bromure de lithium. Il est difficile de déterminer par l'analyse la formule du complexe soluble formé. Nous avons effectué de nouvelles expériences en remplaçant cette fois les sulfates métalliques hydratés par les bromures anhydres correspondants insolubles dans l'éther.

*Préparation de différents bromures métalliques  
insolubles dans l'éther.*

Bromures des métaux alcalins alcalino-terreux	}	Action d'une solution aqueuse d'acide bromhydrique sur le carbonate ou l'oxyde et déshydratation de la solution aqueuse.
CdBr <sub>2</sub>		
HgBr <sub>2</sub>		
MnBr <sub>2</sub>		
CoBr <sub>2</sub>	}	Préparation du sel hydraté, puis déshydratation dans un courant de HBr gazeux $t \geq 200^\circ \text{C}$ .
NiBr <sub>2</sub>		
FeBr <sub>2</sub>		
CuBr <sub>2</sub>		
CuBr		Déshydratation du sel hydraté $t \geq 500^\circ \text{C}$ . Action de la solution HBr sur du cuivre métallique, par dilution CuBr précipite.
CrBr <sub>2</sub>		Action du brome sur le métal vers $800^\circ \text{C}$ , on obtient CrBr <sub>3</sub> qui se sublime, CrBr <sub>3</sub> est réduit par l'hydrogène vers $600^\circ \text{C}$ , on obtient CrBr <sub>2</sub> .
PbBr <sub>2</sub>		On le précipite par action de KBr sur un sel de plomb.
CeBr <sub>3</sub>		Action de la solution aqueuse de HBr sur Ce(OH) <sub>3</sub> fraîchement précipité, puis déshydratation en présence de HBr gazeux $t < 300^\circ \text{C}$ .

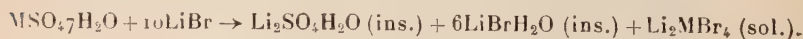
*Préparation des bromures complexes solubles.* — Un excès de bromure métallique anhydre est agité avec une solution de bromure de lithium dans l'éther à  $20^\circ \text{C}$  pendant 1 heure. Nous utilisons toujours le même ballon (fig. 1). Après filtration de l'excès de bromure métallique, reprise par l'eau du filtrat et évaporation de l'éther, nous déterminons le rapport  $\text{M}^+/\text{Br}^-$  dans la solution obtenue en utilisant les méthodes de dosages classiques.

Avec les bromures anhydres MnBr<sub>2</sub>, FeBr<sub>2</sub>, CoBr<sub>2</sub>, CuBr<sub>2</sub>, CdBr<sub>2</sub> et CeBr<sub>3</sub> nous obtenons des solutions contenant deux fois plus d'atomes de brome Br<sup>-</sup> qu'il n'y en avait dans la solution de bromure de lithium initiale. Nous avons formation de molécules complexes répondant aux formules :



La solubilité dans l'éther anhydre du bromure de lithium à  $25^\circ \text{C}$  étant de 102 g/litre ou 1,18 M/litre, la solubilité des bromures de Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> et Cd<sup>2+</sup> en présence d'un excès de LiBr est de 0,59 M/litre.

Nous pouvons maintenant interpréter l'action du bromure de lithium sur les sulfates hydratés de Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> et Cd<sup>2+</sup> : le bromure de lithium en solution dans l'éther décompose le cristal de sulfate hydraté pour donner la réaction quantitative suivante :





*Remarques.* — 1) Parmi les bromures bivalents des métaux Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd seuls les bromures de chrome et de nickel ne donnent pas de complexe soluble dans l'éther anhydre avec le bromure de lithium.

On pourrait penser qu'on a là une possibilité de séparation nickel-cobalt à partir des sulfates à  $7\text{H}_2\text{O}$ , il n'en est rien, la séparation n'est pas quantitative, en présence du complexe soluble  $\text{Li}_2\text{CoBr}_4$ , une faible partie du bromure de nickel qui s'est formé passe en solution.

Par contre, la séparation Mg, Al, Cr du groupe Mn, Fe, Co, Cu, Zn et Cd est quantitative si on part des sulfates hydratés.

2) Nous n'avons mis en évidence qu'un seul exemple de cosolubilité avec un métal monovalent. Le bromure cuivreux se solubilise en présence de LiBr, le rapport  $\text{Cu}^+/\text{Br}^-$  est de 14/100. Ce qui correspond à une molécule complexe de la forme  $\text{Li}_6\text{CuBr}_7$ , ou  $\text{CuBr}, 6\text{LiBr}$ .

3) Les solutions des complexes  $\text{Li}_2\text{FeBr}_4$  et  $\text{Li}_6\text{CuBr}_7$  sont instables. Elles s'oxydent à l'air sous l'influence de la lumière. Par agitation avec du cuivre ou du fer réduit, il est possible de réduire les molécules oxydées.

4) Couleur des solutions obtenues :  $\text{Li}_2\text{MnBr}_4$  incolore,  $\text{Li}_2\text{FeBr}_4$  incolore,  $\text{Li}_2\text{CoBr}_4$  vert-bleu,  $\text{Li}_2\text{CuBr}_4$  violette,  $\text{Li}_2\text{CdBr}_4$  incolore,  $\text{Li}_3\text{CeBr}_4$  incolore,  $\text{Li}_6\text{CuBr}_7$  incolore.

Par addition de dioxane à ces solutions on précipite les dioxanates correspondants.

**Propriétés de la solution dans l'éther anhydre d'iodure de lithium.** — Comme il est facile de le montrer sur plusieurs exemples la solubilité des halogénures métalliques croît lorsqu'on passe des fluorures aux iodures. L'iodure de lithium est le plus soluble des halogénures métalliques (3,48 moles par litre à  $25^\circ\text{C}$ ), mais il est le plus sensible à l'oxydation.

**POUVOIR OXYDANT DE L'ÉTHÉR.** — L'éther seul n'est pas un oxydant, mais à l'air, sous l'action de la lumière, il se comporte comme un milieu oxydant. Par photosynthèse des peroxydes se forment. Un équilibre s'établit. Si une molécule oxydable se trouve dans l'éther l'équilibre est déplacé, l'oxydation peut alors être très rapide. Une solution du complexe ferreux  $\text{Li}_2\text{FeBr}_4$  s'oxyde en quelques secondes, une solution de complexe cuivreux  $\text{Li}_6\text{CuBr}_7$  évolue en quelques minutes. La solution d'iodure de lithium évolue suffisamment lentement pour permettre une étude,

Nous avons fait les expériences sommaires suivantes :

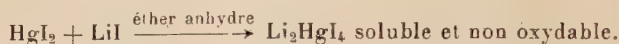
1) Une solution d'iodure de lithium sous atmosphère de  $\text{CO}_2$ , placée à la lumière, ne s'oxyde pas.

2) Une solution d'iodure de lithium sous atmosphère d'oxygène, placée à l'obscurité, ne s'oxyde pas.

3) Une solution d'iodure de lithium sous atmosphère d'oxygène, placée à la lumière, s'oxyde d'autant plus vite que la quantité de lumière reçue est plus grande, un précipité blanc se forme, de l'iode est libéré.

L'analyse du précipité nous a montré que l'on avait affaire à un mélange de  $\text{LiEt}_2\text{O}$  et de lithine.

ACTION DE L'IODURE DE LITHIUM EN SOLUTION DANS L'ÉTHER SUR L'IODURE MERCURIQUE INSOLUBLE.



**Propriétés de la solution dans l'éther anhydre de chlorure de lithium.**

— Le chlorure de lithium est pratiquement insoluble dans l'éther anhydre à 25° C, 14 mg de  $\text{LiCl}$  se dissolvent dans 1 litre d'éther anhydre.

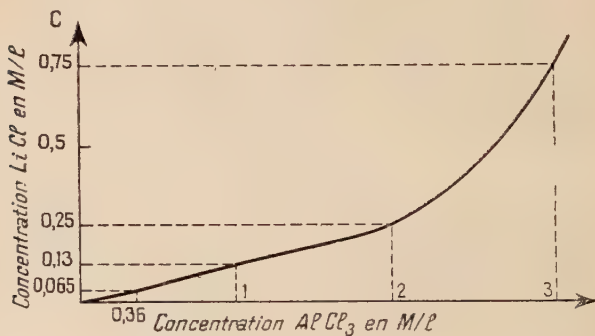


Fig. 6.

Un article de Couch et Brenner <sup>(6)</sup> nous apporte un exemple de cosolubilité avec le chlorure d'aluminium.

Le chlorure de lithium, en présence de chlorure d'aluminium, donne le complexe soluble  $\text{LiAlCl}_4$ . L'auteur a mesuré la valeur de la solubilité du chlorure de lithium dans une solution à 3 moles par litre de chlorure d'aluminium.

Pour préciser ce phénomène nous avons déterminé la courbe de solubilité du chlorure de lithium dans les solutions de chlorure d'aluminium.

(6) D. E. COUCH et A. BRENNER, *J. Electrochemical, Society*, 1952, **99**, 242.

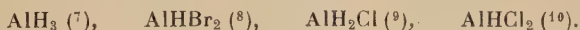
## CHAPITRE II

## Les hydrures métalliques et l'éther anhydre.

La chimie des hydrures métalliques s'est considérablement développée depuis la découverte de l'hydrure double d'aluminium et de lithium en 1947 (1). Jusque-là la préparation des hydrures relevait principalement de l'action de l'hydrogène moléculaire ou naissant sur le métal. Aucun hydrure soluble dans l'éther n'avait été préparé.

Cependant, les études faites sur un hydrure salin comme l'hydrure de lithium montraient l'analogie qui existe entre l'hydrogène accepteur d'électrons et les halogènes :  $\text{LiH}$  et  $\text{LiCl}$  ont des propriétés communes qui donnent à l'hydrogène un caractère d'halogène. Cette idée est confirmée, on connaît toute une série d'hydrures complexes métalliques préparés par double décomposition entre halogénures et hydrures. Une seule condition : ces réactions se faisant dans l'éther anhydre, on ne peut opérer qu'avec des halogénures solubles dans l'éther anhydre.

Un exemple tiré de la bibliographie met en évidence le comportement de l'hydrogène, premier des halogènes. A partir de l'hydrure double d'aluminium et de lithium  $\text{LiAlH}_4$ , préparé par action du chlorure d'aluminium sur l'hydrure de lithium dans l'éther anhydre (1), on a pu obtenir les hydrures simples et complexes solubles tels que :



E. Wiberg, dans une étude sur les hydrures métalliques donne le tableau des différents hydrures connus en 1952 (11) (tableau II).

Suivant la nature de la liaison métal-hydrogène on divise les hydrures en trois groupes :

1° Les hydrures salins (métaux alcalins et alcalino-terreux).

2° Les hydrures covalents (métaux des colonnes Ib à Vb).

3° Les hydrures métalliques (tous les autres métaux).

Les hydrures des deux premiers groupes sont bien connus et leur existence ne prête pas à contestation. La chimie des hydrures métalliques est plus délicate. Il est quelquefois difficile de faire la distinction

(7) A. E. FINHOLT, A. C. BOND et H. I. SCHLESINGER, *J. A. C. S.*, 1947, **69**, 1199.

(8) E. WIBERG, *Z. Naturf.*, 1951, **6b**, 459-460.

(9) E. WIBERT, *Z. Naturf.*, 1951, **6b**, 460.

(10) E. WIBERG, *Z. Naturf.*, 1951, **6b**, 460-461.

(11) E. WIBERG, *Angewandte Chemie*, 1953, **65**, 16-23.



entre un hydrure métallique et un métal qui a adsorbé de l'hydrogène. Ceci se manifeste par les nombreux travaux qui ont été effectués pour préciser la nature du palladium hydrogéné ou du nickel de Raney.

On remarque qu'aucun hydrure de la colonne VII a n'est connu ; les hydrures de la colonne VIII a sont sujets à contestation. Avec les solutions dans l'éther anhydre de bromures métalliques complexes que nous avons préparées, nous avons obtenu un certain nombre d'hydrures nouveaux.

TABLEAU II. — *Combinaisons de l'hydrogène et des différents éléments connus en 1952.*

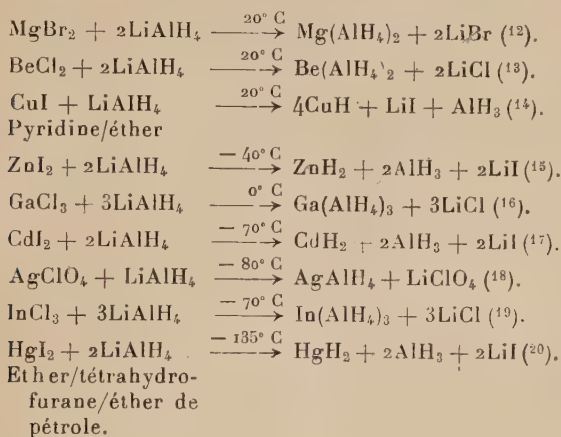
O	I	II	III	IV	V	VI	VII
<sup>2</sup> He	<sup>3</sup> LiH	<sup>4</sup> BeH <sub>2</sub>	<sup>5</sup> BH <sub>3</sub>	<sup>6</sup> CH <sub>4</sub>	<sup>7</sup> NH <sub>3</sub>	<sup>8</sup> OH <sub>2</sub>	<sup>9</sup> FH
<sup>10</sup> Ne	<sup>11</sup> NaH	<sup>12</sup> MgH <sub>2</sub>	<sup>13</sup> AlH <sub>3</sub>	<sup>14</sup> SiH <sub>4</sub>	<sup>15</sup> PH <sub>3</sub>	<sup>16</sup> SH <sub>2</sub>	<sup>17</sup> ClH

Oa	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa ou Ob	Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb		
<sup>18</sup> Ar	<sup>19</sup> KH	<sup>20</sup> CaH <sub>2</sub>	<sup>21</sup> Sc	<sup>22</sup> TiH <sub>4</sub>	<sup>23</sup> VH <sub>3</sub>	<sup>24</sup> CrH <sub>3</sub>	<sup>25</sup> Mn	<sup>26</sup> FeH <sub>2</sub>	<sup>27</sup> CoH <sub>2</sub>	<sup>28</sup> NiH <sub>2</sub>	<sup>29</sup> CuH	<sup>30</sup> ZnH <sub>2</sub>	<sup>31</sup> GaH <sub>3</sub>	<sup>32</sup> GeH <sub>4</sub>	<sup>33</sup> AsH <sub>3</sub>	<sup>34</sup> SeH <sub>2</sub>	<sup>35</sup> BrH	<sup>36</sup> Kr
<sup>36</sup> Kr	<sup>37</sup> RbH	<sup>38</sup> SrH <sub>2</sub>	<sup>39</sup> Y	<sup>40</sup> ZrH <sub>4</sub>	<sup>41</sup> Nb	<sup>42</sup> Mo	<sup>43</sup> Ma	<sup>44</sup> Ru	<sup>45</sup> Rh	<sup>46</sup> Pd	<sup>47</sup> AgH	<sup>48</sup> CdH <sub>2</sub>	<sup>49</sup> InH <sub>3</sub>	<sup>50</sup> SnH <sub>4</sub>	<sup>51</sup> SbH <sub>3</sub>	<sup>52</sup> TeH <sub>2</sub>	<sup>53</sup> IH	<sup>54</sup> Xe
<sup>54</sup> Xe	<sup>55</sup> CaH	<sup>56</sup> BaH <sub>2</sub>	<sup>57</sup> LaH <sub>3</sub>	<sup>71</sup> HfH <sub>4</sub>	<sup>73</sup> Ta	<sup>74</sup> WH <sub>3</sub>	<sup>75</sup> Re	<sup>76</sup> Os	<sup>77</sup> Ir	<sup>78</sup> Pt	<sup>79</sup> Au	<sup>80</sup> HgH <sub>2</sub>	<sup>81</sup> TlH <sub>3</sub>	<sup>82</sup> PbH <sub>4</sub>	<sup>83</sup> BiH <sub>3</sub>	<sup>84</sup> PoH <sub>2</sub>	<sup>85</sup>	<sup>86</sup> Em
Salines			Métalliques									Covalentes						

**Contribution à la chimie des aluminohydrures métalliques.** — L'hydrure double d'aluminium et de lithium, réducteur très utilisé en Chimie organique, réagit très facilement avec les molécules minérales. Nous devons opérer en milieu anhydre. L'instabilité de l'hydrure double d'aluminium et de lithium nous interdit les réactions par voie sèche : l'éther éthylique est le solvant le plus communément employé. Il y a réaction de double décomposition lorsqu'on fait réagir l'hydrure double sur des halogénures métalliques dont le métal est moins électropositif que le lithium.

Ces dernières années E. Wiberg et ses collaborateurs ont préparé toute une série de nouveaux hydrures. Ils n'ont été arrêtés que par

l'impossibilité où ils se sont trouvés de mettre en solution certains métaux. Nous donnons les réactions qu'ils ont pu réaliser.



Nous avons étudié l'action de l'hydruure double d'aluminium et de lithium sur les solutions de bromures complexes que nous avons préparées au chapitre précédent :  $\text{Li}_2\text{MnBr}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{FeBr}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CuBr}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CdBr}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CeBr}_6$  <sup>(21)</sup>.

*Appareillage.* — Lorsque nous opérons à la température ordinaire, nous utilisons le ballon à précipitation décrit au chapitre précédent (fig. 1). Les réactions faites à  $-80^\circ \text{C}$  sont conduites dans un appareil en verre conçu spécialement (fig. 7). Les solutions de bromures métalliques et d'hydruure double  $\text{LiAlH}_4$  sont introduites respectivement dans les pièges *a* et *b*. Elles sont ensuite filtrées à travers des tampons de laine de quartz et introduites dans le piège *C* où a lieu la réaction. Les lavages et les filtrations sont faits après décantation par surpression d'azote sec. Les produits obtenus sont hydrolysés à l'intérieur de

<sup>(12)</sup> E. WIBERG et H. BAUER, *Z. Naturf.*, 1950, **5b**, 397.

<sup>(13)</sup> E. WIBERG et R. BAUER, *Z. Naturf.*, 1951, **6b**, 171.

<sup>(14)</sup> E. WIBERG et R. BAUER, *Z. Naturf.*, 1952, **7b**, 250.

<sup>(15)</sup> WIBERG, W. HEULE et R. BAUER, *Z. Naturf.*, 1951, **6b**, 393.

<sup>(16)</sup> E. WIBERG et M. SCHMIDT, *Z. Naturf.*, 1951, **6b**, 172.

<sup>(17)</sup> E. WIBERG et W. HEULE, *Z. Naturf.*, 1951, **6b**, 461.

<sup>(18)</sup> E. WIBERG et W. HEULE, *Z. Naturf.*, 1951, **6b**, 250.

<sup>(19)</sup> E. WIBERG et M. SCHMIDT, *Z. Naturf.*, 1951, **6b**, 172.

<sup>(20)</sup> E. WIBERT et W. HEULE, *Z. Naturf.*, 1951, **6b**, 461.

<sup>(21)</sup> J. AUBRY et G. MONNIER, *C. R.*, 1954, **238**, 2534.

l'appareil. Une burette de Bunte branchée en *e* permet de connaître le volume de gaz dégagé. L'analyse de la solution nous renseigne sur la formule du précipité.

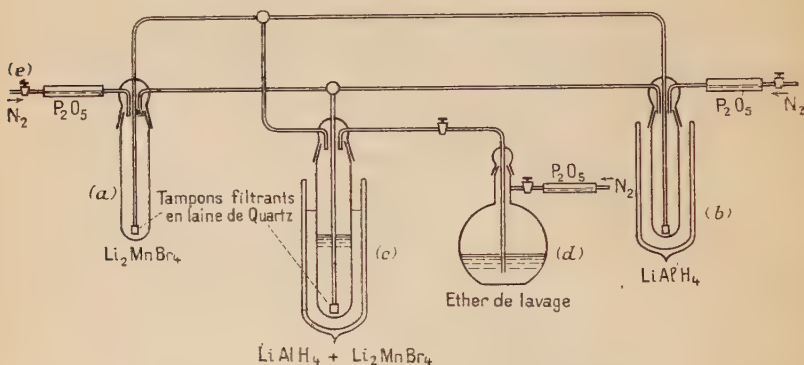


Fig. 7.

**Préparation de l'hydruure double d'aluminium et de manganèse.** — Nous décrivons les manipulations faites à propos de l'action de l'hydruure double d'aluminium et de lithium sur le bromure de manganèse. Ce mode opératoire est identique pour les bromures des autres métaux.

La solution de bromure complexe  $\text{Li}_2\text{MnBr}_4$  est refroidie à  $-80^\circ \text{C}$  par le mélange neige carbonique-acétone. A l'aide d'une légère surpression d'azote sec la solution d'hydruure double refroidie est amenée lentement dans la solution de bromure, un précipité blanc se forme. Lorsque l'addition d'hydruure double  $\text{LiAlH}_4$  n'amène plus de précipitation on s'arrête. Le mélange est agité lentement en faisant barboter de l'azote. Au bout de quelques minutes on arrête l'agitation, on laisse décanter, on filtre, on lave avec de l'éther froid. On laisse réchauffer le précipité. On le sèche rapidement par un courant d'azote.

A la température ordinaire, le produit formé se décompose lentement, de l'hydrogène se dégage. La burette de Bunte est branchée sur l'appareil lorsque tout l'éther a été éliminé. Le produit est hydrolysé sous azote, l'eau introduite en *d* (fig. 7) est amenée en *c* par surpression. Par différence entre le volume d'eau déplacé dans la burette de Bunte et le volume d'eau introduit dans l'appareil pour l'hydrolyse, on obtient le volume d'hydrogène dégagé à la température de l'expérience.

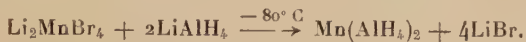
L'hydrolyse s'accompagne d'un précipité blanc : mélange des hydroxydes d'aluminium et de manganèse II imprégné de bromure de lithium.

On dose  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Br}^-$ . La séparation  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  est faite par action de la soude et de l'eau oxygénée. L'aluminium est déterminé

par pesée de l'alumine, le manganèse, après oxydation par manganimétrie, le brome est dosé par une solution N/10 de nitrate d'argent.

RÉSULTATS. — Nous faisons réagir 10 cm<sup>3</sup> d'une solution dans l'éther de Li<sub>2</sub>MnBr<sub>4</sub> 0,04 M/litre. Le dosage du précipité obtenu nous donne en millimoles : Mn<sup>2+</sup> 0,4, Al<sup>3+</sup> 0,79, Br<sup>-</sup> 0,45, H<sub>2</sub> 3,16, dans le filtrat nous avons : Br<sup>-</sup> 1,150, Mn<sup>2+</sup> 0,0.

Nous voyons que le rapport Al<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup> est très voisin de 2 et que nous avons 8 atomes d'hydrogène pour un atome de manganèse. Nous avons la réaction de double décomposition suivante :



Les lavages n'ont pas enlevé tout le bromure de lithium formé, une partie est restée adsorbée.

Jusqu'ici aucun hydrure simple ou complexe de manganèse n'avait été préparé.

Si nous faisons la même réaction à la température ordinaire, nous obtenons un précipité noir pyrophorique, de l'hydrogène se dégage. Nous obtenons les produits de décomposition de Mn(AlH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.



**Action de l'hydrure double d'aluminium et de lithium sur la solution de bromure ferreux.** — La solution dans l'éther de Li<sub>2</sub>FeBr<sub>4</sub> est très sensible à l'oxydation. Il faut opérer sous azote, une goutte de la solution d'hydrure double assure la réduction des molécules de bromure ferrique formées, la solution devient incolore.

L'hydrure double d'aluminium et de lithium agissant à — 80° C sur la solution de Li<sub>2</sub>FeBr<sub>4</sub> donne un précipité noir, il n'y a pas de dégagement d'hydrogène à cette température. Si on laisse réchauffer, l'hydrogène se dégage.

Nous avons refroidi la solution de Li<sub>2</sub>FeBr<sub>4</sub> par de l'air liquide ; sur la solution solidifiée nous avons amené la solution d'hydrure double LiAlH<sub>4</sub> qui se solidifie à son tour. Nous laissons réchauffer, à — 116° C l'éther se liquéfie, la réaction a lieu immédiatement, un précipité noir se forme, identique au précipité obtenu à — 80° C.

A la température ordinaire l'action de LiAlH<sub>4</sub> sur Li<sub>2</sub>FeBr<sub>4</sub> donne un précipité noir et un violent dégagement d'hydrogène. L'analyse des produits obtenus après lavage conduit à penser que l'hydrure double LiAlH<sub>4</sub> réagit sur Li<sub>2</sub>FeBr<sub>4</sub> en donnant Fe(AlH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, instable dès — 116° C, qui se décompose en donnant du fer métal, de l'aluminium et de l'hydrogène. Le fer et l'aluminium très divisés conservent à — 80° C l'hydrogène libéré sous forme adsorbée. Celui-ci se dégage lors du réchauffement.

Les rapports Fe<sup>2+</sup>/Al<sup>3+</sup> obtenus lors de l'analyse du produit formé



sont compris entre  $1/3$  et  $1/2$ . Ceci s'explique si on se rapporte à la publication de E. Wiberg <sup>(22)</sup> qui fait état d'une décomposition catalytique de  $\text{LiAlH}_4$  par les métaux divisés à propos de la préparation de  $\text{Ti}(\text{AlH}_4)_4$  :



**Action de l'hydrure double d'aluminium et de lithium sur la solution de bromure de cobalt.** — On retrouve à propos du bromure de cobalt les résultats obtenus avec le bromure ferreux. Quelle que soit la température à laquelle on opère on obtient un précipité noir pyrophorique de cobalt métallique.



La détermination du rapport  $\text{Co}^{2+}/\text{Al}^{3+}$  dans les précipités obtenus aussi bien à la température ordinaire qu'à  $-80^\circ \text{C}$  conduit au même résultat  $\text{Co}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 1/2$ .

Le bromure de nickel est insoluble en présence de  $\text{LiBr}$ , il est impossible de faire une réaction de double décomposition.

**Préparation de l'hydrure double d'aluminium et de cuivre.** — Le complexe cuivrique  $\text{Li}_2\text{CuBr}_4$  est réduit en complexe cuivreux par l'hydrure double d'aluminium et de lithium. Pour simplifier nous étudierons l'action de  $\text{LiAlH}_4$  sur la solution de complexe cuivreux. Le bromure cuivreux en présence du bromure de lithium se dissout dans l'éther anhydre.

A  $-80^\circ \text{C}$  le complexe cuivreux donne sous l'action de  $\text{LiAlH}_4$  un précipité jaune citron, il n'y a pas de dégagement d'hydrogène. Si on laisse réchauffer de l'hydrogène se dégage, en même temps le précipité brunit.

L'analyse du produit obtenu après lavage à l'éther anhydre et hydrolyse donne un rapport  $\text{Cu}^{1+}/\text{Al}^{3+} = 1$ .

Nous avons formation à  $-80^\circ \text{C}$  d'un hydrure d'aluminium et de cuivre  $\text{CuAlH}_4$  instable dès cette température, qui se décompose lentement en  $\text{Cu}^0$ ,  $\text{CuH}$ ,  $\text{Al}^0$  et  $\text{H}_2$ .

**Préparation de l'hydrure de cadmium.** — E. Wiberg en étudiant l'action de l'hydrure double  $\text{LiAlH}_4$  sur  $\text{ZnI}_2$  a préparé l'hydrure de zinc  $\text{ZnH}_2$  <sup>(23)</sup> stable à la température ordinaire.

De même, il a obtenu à partir d'une solution de  $\text{CdI}_2$  dans le tétra-

<sup>(22)</sup> E. WIBERG et R. USON, *Z. Naturf.*, 1951, 6b, 392.

<sup>(23)</sup> E. WIBERG et W. HEULE, *Z. Naturf.*, 1951, 6b, 461.

hydrofurane, l'hydrure de cadmium  $\text{CdH}_2$  stable pour des températures inférieures à  $-20^\circ \text{C}$ . Il écrit ses réactions :



Le complexe  $\text{LiAlH}_3\text{I}$  soluble dans l'éther anhydre est éliminé par lavages.

Nous avons repris ces expériences avec la solution complexe de bromure de cadmium  $\text{Li}_2\text{CdBr}_4$ , un précipité blanc se forme, l'analyse conduit à la formule  $\text{CdH}_2$ , l'hydrure d'aluminium est passé en solution sous forme de complexe  $\text{LiAlH}_3\text{Br}$ . Nous retrouverons les résultats de E. Wiberg.

*Remarque.* — En présence de bromure de lithium, l'hydrure d'aluminium peu soluble dans l'éther anhydre donne le complexe soluble  $\text{LiAlH}_3\text{Br}$ . Nous avons là la preuve que lors de la décomposition thermique des aluminohydrures de manganèse, de fer, de cobalt et de cuivre, c'est de l'aluminium métallique qui se forme et non de l'hydrure d'aluminium.

**Préparation de l'hydrure double d'aluminium et de cérium.** — Le bromure de cérium est le seul bromure des métaux des terres rares que nous ayons considéré. En présence de bromure de lithium, le bromure de cérium se dissout dans l'éther anhydre en donnant le complexe soluble  $\text{Li}_3\text{CeBr}_6$ . L'action de l'hydrure double d'aluminium et de lithium sur cette solution conduit à  $-80^\circ \text{C}$  à la précipitation de l'hydrure double d'aluminium et de cérium,  $\text{Ce}(\text{AlH}_4)_3$ . C'est un produit jaune pyrophorique qui se décompose très lentement à la température ordinaire <sup>(24)</sup>.

C'est, à notre connaissance, le seul hydrure covalent de cérium connu. La bibliographie signale un hydrure métallique  $\text{CeH}_{2.69}$  qui se présente sous la forme d'une poudre noire pyrophorique.

Le tableau suivant résume nos résultats :

Expériences faites à  $-80^\circ \text{C}$ . Action de  $\text{LiAlH}_4$  sur les bromures complexes suivants :

$\text{Li}_2\text{MnBr}_4$ $\downarrow - 80^\circ \text{C}$ $\downarrow$ brun clair $\text{Mn}(\text{AlH}_4)_2$ stable $\downarrow - 20^\circ \text{C}$ $\text{Mn}^0 + \text{Al}^0 + 4\text{H}_2$	$\text{Li}_2\text{FeBr}_4$ $\downarrow - 80^\circ \text{C}$ $\downarrow$ noir pyrophorique $\text{Fe}^0 + \text{Al}^0 + 4\text{H}_2$	$\text{Li}_2\text{CoBr}_4$ $\downarrow - 80^\circ \text{C}$ $\downarrow$ noir pyrophorique $\text{Co}^0 + \text{Al}^0 + 4\text{H}_2$	$\text{Li}_2\text{CuBr}_4$ $\downarrow$ $\text{LiCuBr}_2$ $\downarrow - 80^\circ \text{C}$ $\downarrow$ jaune citron $\text{CuAlH}_4$ $\downarrow - 80^\circ \text{C}$ $\text{Cu}^0 + \text{CuH} + \text{Al}^0 + 2\text{H}_2$	$\text{Li}_2\text{CdBr}_4$ $\downarrow - 80^\circ \text{C}$ $\downarrow$ $\text{CdH}_2$ blanc $\downarrow - 20^\circ \text{C}$ $\text{Cd} + \text{H}_2$	$\text{Li}_3\text{CeBr}_6$ $\downarrow - 80^\circ \text{C}$ $\downarrow$ jaune clair pyrophorique $\text{Ce}(\text{AlH}_4)_3$ $\downarrow - 15^\circ \text{C}$ $\text{Ce}^0 + \text{Al}^0 + 6\text{H}_2$
---	---	---	--	---	--

<sup>(24)</sup> J. AUBRY et G. MONNIER, C. R., 1954, 238, 2534.

**Contribution à la chimie des borohydrures métalliques.** — Le bore comme l'aluminium appartient à la colonne III de la classification périodique, il possède trois électrons de valence. Par partage de chacun de ses électrons, il donne naissance à des composés possédant trois liaisons covalentes, qui s'unissent facilement à d'autres molécules par liaison de coordination. Ainsi les molécules  $\text{BF}_3$  et  $\text{BCl}_3$  sont solubles dans l'éther anhydre et donnent des éthérates :  $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .

L'hydruure de bore en solution dans l'éther réagit sur l'hydruure de lithium pour donner le complexe de coordination soluble



dont les propriétés sont très voisines de celles de l'hydruure double d'aluminium et de lithium.

On ne connaît qu'un certain nombre de borohydrures métalliques préparés pour la plupart par des réactions de double décomposition analogues à celles que nous avons employées pour préparer de nouveaux aluminohydrures.

Ainsi sont solubles dans l'éther anhydre les borohydrures suivants :  $\text{LiBH}_4$  <sup>(25)</sup>,  $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$  <sup>(26)</sup>,  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  <sup>(27)</sup>,  $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$  <sup>(28)</sup>,  $\text{Cd}(\text{BH}_4)_2$  <sup>(29)</sup>,  $\text{Th}(\text{BH}_4)_5$  <sup>(30)</sup>,  $\text{U}(\text{BH}_4)_4$  <sup>(31)</sup> et sont insolubles :  $\text{NaBH}_4$  <sup>(32)</sup>,  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  <sup>(33)</sup>,  $\text{CuBH}_4$  <sup>(34)</sup>,  $\text{AgBH}_4$  <sup>(34)</sup>.

Nous avons étudié l'action de la solution dans l'éther anhydre du borohydrure de lithium sur les halogénures de manganèse, de fer, de nickel et de cobalt. Nous avons obtenu des solutions dans l'éther anhydre de ces différents borohydrures <sup>(35)</sup>.

**Préparation de la solution dans l'éther anhydre de borohydrure de manganèse.** — Lorsqu'on mélange à la température ordinaire une solution dans l'éther anhydre de borohydrure de lithium à une solution de bromure complexe  $\text{Li}_2\text{MnBr}_4$ , il ne se passe apparemment rien. S'il y a réaction, les produits formés sont solubles. Nous obtenons un mélange

<sup>(25)</sup> H. I. SCHLESINGER, *J. A. C. S.*, 1953, **75**, 201.

<sup>(26)</sup> A. BURG et H. I. SCHLESINGER, *J. A. C. S.*, 1940, **62**, 3425.

<sup>(27)</sup> H. I. SCHLESINGER et H. C. BROWN, *A. P.*, **2**, 599, 203.

<sup>(28)</sup> E. WIBERG et W. HEULE, *Z. Naturf.*, 1952, **7b** 579.

<sup>(29)</sup> <sup>(30)</sup> <sup>(31)</sup> H. H. SCHLEISINGER, *J. A. C. S.*, 1953, **75**, 219.

<sup>(32)</sup> H. I. SCHLESINGER, *J. A. C. S.*, 1951, **73**, 203.

<sup>(33)</sup> E. WIBERG et R. BAUER, *Z. Naturf.*, 1950, **5b**, 397.

<sup>(34)</sup> E. WIBERG et W. HEULE, *Z. Naturf.*, 1952, **7b**, 575.

<sup>(35)</sup> J. AUBRY et G. MONNIER, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, 1138.

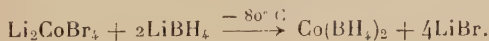
de corps que nous ne savons pas séparer. Pour tourner la difficulté, nous avons fait réagir une solution de borohydrure de lithium sur du chlorure de manganèse. Le chlorure de manganèse est apparemment insoluble dans l'éther. Le mélange est agité à la température ordinaire, en présence de billes de verre, on assure ainsi un broyage continu du chlorure insoluble. Au bout de 24 heures on obtient une solution de borohydrure de manganèse  $Mn(BH_4)_2$ . Une petite partie de chlorure de lithium formé reste en solution.

**Préparation de solutions dans l'éther anhydre des borohydrures de fer, de cobalt et nickel.** — Il faut opérer à  $-80^\circ C$ , les borohydrures de fer, de cobalt et de nickel sont décomposés à la température ordinaire. Nous utilisons l'appareillage décrit au paragraphe précédent pour la préparation de l'hydrure double d'aluminium et de manganèse.

Lorsqu'on mélange à  $-80^\circ C$  les solutions des complexes  $Li_2FeBr_4$  et  $Li_2CoBr_4$  à la solution de  $LiBH_4$ , la solution contenant le complexe ferreux ne change pas, mais la solution bleue verte du complexe de cobalt vire au rose. Si on laisse réchauffer, dans les deux cas, vers  $-20^\circ C$  un précipité noir se forme, de l'hydrogène se dégage.

Nous avons étudié avec soin l'action du borohydrure de lithium sur les halogénures de cobalt. Le changement de coloration nous avertit de la réaction.

Nous mélangeons à  $-80^\circ C$  une solution de  $LiBH_4$  et une solution de  $Li_2CoBr_4$ . Nous opérons avec un léger excès de bromure de cobalt. Nous laissons réchauffer, vers  $-20^\circ C$  un précipité noir se forme. L'analyse, après filtration, de la solution et du précipité obtenu nous montre que nous avons la réaction.



Le borohydrure de cobalt en se décomposant donne un précipité noir qui contient deux atomes de bore pour un atome de cobalt et une faible quantité (inférieure à 5 p. 100) de l'hydrogène dégagé lors de la décomposition.

La solution de complexe ferreux  $Li_2FeBr_4$  conduit à une réaction du même type.

Si au lieu de prendre des halogénures solubles dans l'éther anhydre, nous essayons de faire réagir la solution de borohydrure de lithium sur les chlorures insolubles de fer ferreux, de cobalt et de nickel, nous obtenons après 24 heures d'agitation à  $-80^\circ C$ , des solutions diluées des différents borohydrures; la solution de borohydrure de nickel est verte. Ces réactions ne peuvent servir qu'à s'assurer de l'existence des borohydrures de la colonne VIII, la vitesse de la réaction à  $-80^\circ C$  du borohydrure de lithium sur les chlorures insolubles est très faible.



## CHAPITRE III

## Les nitrures métalliques et l'éther anhydre

Comme on peut le voir dans le tableau III, il existe une certaine analogie entre les hydrures et les nitrures des différents métaux. Les métaux alcalins et alcalino-terreux donnent des nitrures salins : les métaux de la colonne III a à VIII a inclus, des nitrures métalliques ; les métaux des colonnes I b à V b inclus, des nitrures covalents. Les nitrures sont plus stables que les hydrures correspondants. Le nitrure d'aluminium se décompose vers 1700° C, l'hydruire vers 100° C. On connaît des nitrures de fer, de cobalt et de nickel non magnétiques (<sup>36</sup>).

TABLEAU III. — *Nitrures métalliques* (<sup>1</sup>),

O	I	II	III	IV	V	VI	VII
<sup>2</sup> He	<sup>3</sup> Li <sub>3</sub> N P.F. 650°C	<sup>4</sup> Be <sub>3</sub> N <sub>2</sub> P.F. 2470°C	<sup>5</sup> B.N dec. 2300°C	<sup>6</sup> C	<sup>7</sup> N	<sup>8</sup> O	<sup>9</sup> F
<sup>10</sup> Ne	<sup>11</sup> Na <sub>3</sub> N dec. 548°C	<sup>12</sup> Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> dec. 1300°C	<sup>13</sup> Al.N dec. 1700°C	<sup>14</sup> Si <sub>3</sub> N	<sup>15</sup> P <sub>3</sub> N <sub>5</sub>	<sup>16</sup>	<sup>17</sup>

Oa	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa	Ob	Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	
<sup>18</sup> Ar	<sup>19</sup> K <sub>3</sub> N dec. 620°C	<sup>20</sup> Ca <sub>3</sub> N <sub>2</sub> d. 1170°	<sup>21</sup> Sc.N P.F. 2925°	<sup>22</sup> Ti.N P.F. 3200°	<sup>23</sup> V.N d. 2320°	<sup>24</sup> Cr.N d. 1770°	<sup>25</sup> Mn <sub>3</sub> N <sub>2</sub> d. 1370°	<sup>26</sup> Fe <sub>2</sub> N <sub>3</sub> d. >850°C	<sup>27</sup> Co <sub>3</sub> N <sub>2</sub> d. >850°C	<sup>28</sup> Ni <sub>3</sub> N <sub>2</sub> d. >850°C	<sup>29</sup> Cu <sub>3</sub> N d. 640°C	<sup>30</sup> Zn <sub>3</sub> N <sub>2</sub> d. 720°C	<sup>31</sup> Ga	<sup>32</sup> GeN <sub>4</sub> d. 720°	<sup>33</sup> As.N d. 500°	<sup>34</sup> Se	<sup>35</sup> Br
<sup>36</sup> Kr	<sup>37</sup> Rb <sub>3</sub> N P.F. 504°	<sup>38</sup> Sr <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	<sup>39</sup> Y	<sup>40</sup> Zr.N P.F. 3253°	<sup>41</sup> Nb.N P.F. 2720°	<sup>42</sup> Mo <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	<sup>43</sup> Ma	<sup>44</sup> Ru	<sup>45</sup> Rh	<sup>46</sup> Pd	<sup>47</sup> Ag <sub>3</sub> N d. 590°	<sup>48</sup> Cd <sub>3</sub> N <sub>2</sub> explosif	<sup>49</sup> In.N d. 590°	<sup>50</sup> Sn <sub>3</sub> N <sub>4</sub> explosif	<sup>51</sup> Sb.N explosif	<sup>52</sup> Te	<sup>53</sup> I
<sup>54</sup> Xe	<sup>55</sup> Cs <sub>3</sub> N P.F. 599°	<sup>56</sup> Ba <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	<sup>57</sup> La.N P.F. 3580°	<sup>58</sup> Hf.N dec. 3360°	<sup>59</sup> Ta.N d. 2400°	<sup>60</sup> W.N <sub>2</sub> d. 2400°	<sup>61</sup> Re	<sup>62</sup> Os	<sup>63</sup> Ir	<sup>64</sup> Pt	<sup>65</sup> Au	<sup>66</sup> Hg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> explosif	<sup>67</sup> Tl	<sup>68</sup> Pb <sub>3</sub> N <sub>4</sub> explosif	<sup>69</sup> Bi.N explosif	<sup>70</sup> Po	<sup>71</sup> At
<sup>86</sup>	<sup>87</sup>	<sup>88</sup>	<sup>89</sup> Ce.N	<sup>90</sup> Th.N	<sup>91</sup> Pa	<sup>92</sup> UN P.F. 2900°											
salins			métalliques								covalents						

(<sup>1</sup>) L.S. Foster, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Interscience N.Y. 1948, 9, 347

R. Juza et ses collaborateurs ont préparé un certain nombre de nitrures doubles du type Li<sub>3</sub>NAlN (<sup>37</sup>) .

Le nitrure de lithium joue un rôle particulier dans la chimie des nitrures. Il catalyse la fixation de l'azote moléculaire sur les métaux.

(<sup>36</sup>) M. MATHIS, *Bull. Soc. Ch.*, 1951, 443-451.

(<sup>37</sup>) R. JUZA et E. HUND, *Z. Anorg. Ch.*, 1948, 257.

Du fer, du cobalt, du nickel divisé, mélangé intimement à du nitrure de lithium fixe de l'azote dès 600° C. <sup>(38)</sup>.

A. Soliman <sup>(39)</sup> étudiant la possibilité d'utiliser les hydrures et nitrures de lithium et de calcium dans la synthèse de l'ammoniac, montre que pour une température donnée la vitesse de réaction de l'azote sur ces deux métaux est supérieure à la vitesse de réaction de l'hydrogène.

A. Guntz <sup>(40)</sup> donne un procédé de préparation des nitrures métalliques par voie sèche. Par action d'un halogénure métallique sur du nitrure de lithium pulvérisé une double décomposition a lieu, du nitrure métallique se forme.

Nous avons pensé répéter avec le nitrure de lithium, les réactions qui ont été faites avec l'hydruire de lithium dans l'éther anhydre.

Nous n'avons pas réussi à préparer de nouveaux nitrures métalliques en faisant réagir des sels métalliques dissous dans l'éther anhydre sur du nitrure de lithium pulvérisé. L'azote du nitrure de lithium ne se fixe pas sur le métal. Nous n'avons obtenu que des réactions de réduction, exactement comme si au lieu de prendre du nitrure de lithium, nous avions pris du lithium métallique.

**Expériences.** — Il importait, pour nos manipulations, d'opérer avec du nitrure de lithium très pur broyé aussi fin que possible. La nitruration doit se faire lentement et à température modérée sinon cette réaction exothermique amène la fusion du nitrure vers 600° C et le nitrure fondu attaque tous les récipients de métal ou de réfractaire. Dans une nacelle en tôle mince de nickel que l'on pourra déplier pour sortir le nitrure de lithium, nous plaçons les morceaux de lithium séparés les uns des autres.

L'azote envoyé dans le four est désoxygéné par passage sur du cuivre réduit porté à 400° C, puis séché sur anhydride phosphorique. Une nacelle contenant quelques petits morceaux de lithium placée à l'entrée du four assure l'élimination des dernières traces d'oxygène.

Si la température est trop élevée, le lithium brûle, littéralement dans l'azote. Pour éviter cela on maintient la température du four pendant trois ou quatre heures à 200° C, la nitruration se fait lentement. La plus grande partie du lithium ayant alors réagi on porte la température du four à 500° C pendant une heure.

Après refroidissement le nitrure de lithium est broyé sous azote et passé au tamis de 120 mailles par pouce linéaire.

Cent à cent cinquante milligrammes de nitrure de lithium pulvérisé

---

<sup>(38)</sup> FRANKENBURGER, ANDRUROW et DURR, *Z. Electroch.*, 1928, **34**, 632-637.

<sup>(39)</sup> A. SOLIMAN, *J. of Appl. Chemistry*, 1951, **1**, 98-104.

<sup>(40)</sup> A. GUNTZ, *G. R.*, 1902, **135**, 739.

sont introduits dans le ballon précédemment décrit (fig. 1) en présence de 50 cm<sup>3</sup> d'une solution dans l'éther anhydre d'un sel métallique anhydre. Nous opérons soit à la température ordinaire avec une agitation magnétique, soit dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant à la température d'ébullition de l'éther ou bien encore à l'intérieur d'un autoclave à 100°, la pression à l'intérieur et à l'extérieur du ballon étant la tension de vapeur de l'éther à 100° C.

Une fois la réaction terminée, ou supposée terminée, on filtre et on lave avec de l'éther anhydre. On analyse le précipité et la solution obtenus.

**Résultats.** — Nous avons fait de très nombreuses manipulations pour essayer de faire réagir une solution de chlorure ou de bromure d'aluminium anhydre dans l'éther avec du nitrure de lithium.

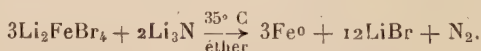
Que nous opérions à 15° C, à 35° C ou à 100° C, le nitrure de lithium reste inattaqué.

Avec le chlorure ferrique, il y a formation de chlorure ferreux insoluble, on a la réaction

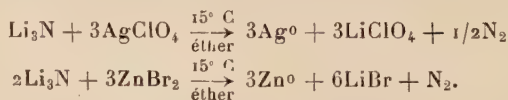


La réaction est lente, en présence de FeCl<sub>3</sub>, LiCl se dissout dans l'éther anhydre.

Avec le complexe Li<sub>2</sub>FeBr<sub>4</sub>, nous avons une réduction à l'état de fer métallique.



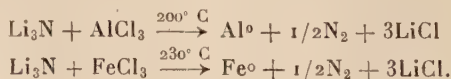
Avec les solutions de sels facilement réductibles : AgClO<sub>4</sub>, Zn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, ZnBr<sub>2</sub>, la réduction est rapide, de l'azote se dégage.



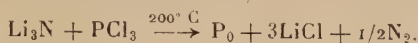
Avec les solutions de perchlorate de magnésium, de chlorure de glucinium, il n'y a pas de réaction. Le trichlorure de phosphore en solution dans l'éther, ne réagit pas sur le nitrure de lithium.

Abandonnant les réactions dans l'éther anhydre, nous avons voulu voir si nous serions plus heureux en essayant de faire les mêmes réactions par voie sèche.

Vers 200° C il y a réaction, nous n'obtenons pas de nitrures, mais une simple réduction de l'azote se dégage.



Le trichlorure de phosphore donne dans les mêmes conditions, non pas un nitrure de phosphore comme on pourrait l'espérer mais du phosphore.



En résumé il ne semble pas possible de répéter avec les nitrures ce qui a été fait dans l'éther avec les hydrures.

## CHAPITRE IV

### Les perchlorates métalliques et l'éther anhydre.

On sait préparer les perchlorates hydratés des différents métaux. Les perchlorates anhydres des métaux alcalins, alcalino-terreux, de magnésium, d'argent et de plomb sont obtenus par déshydratation des solutions aqueuses correspondantes. Les perchlorates anhydres des autres métaux sont encore inconnus. La déshydratation des sels hydratés conduit à l'oxyde du métal <sup>(41)</sup>.

Dans l'éther un certain nombre de perchlorates anhydres se dissolvent : (nous donnons les solubilités en grammes par litre et en moles par litre à 25° C) <sup>(42)</sup>.

$\text{LiClO}_4$ . . .	644,7 g/l	6 M/l
$\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . .	1,39	0,008
$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ . . .	1,84	0,008
$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ . . .	2,059	0,009
$\text{AgClO}_4$ . . .	19,2	0,0925

La solubilité du perchlorate d'argent dans l'éther anhydre est intéressante, si dans une solution étherée d'halogénures métalliques nous laissons tomber une solution de perchlorate d'argent dans l'éther un précipité d'halogénure d'argent insoluble se forme.

Nous avons pu ainsi préparer par double décomposition des solutions dans l'éther des perchlorates inconnus à l'état anhydre :



<sup>(41)</sup> A. L. CHANEY et C. A. MANN, *J. of Phys. Ch.*, 1931, **35**, 2289-2314.

<sup>(42)</sup> H. H. WILLARD et G. F. SMITH, *J. A. C. S.*, 1923, **45**, 286.



Nous avons obtenu des solutions dans l'éther anhydre des perchlorates de manganèse, de fer ferreux et ferrique, de cobalt, de nickel, de cuivre cuivrique, de zinc et de cadmium.

Il ne nous a pas été possible de préparer à partir de ces solutions les perchlorates anhydres correspondants. Nous n'avons fait que déplacer le problème et remplacer les molécules d'eau par des molécules d'éther solidement liées à la molécule de perchlorate et ne pouvant partir sans décomposition du perchlorate.

L'addition de dioxane à ces solutions éthérées permet de précipiter une série de complexes nouveaux : perchlorate métallique-dioxane que nous avons étudié au point de vue de leur comportement thermique.

La comparaison des températures de décomposition des hydrates, éthérates et dioxanates des perchlorates de cobalt, de nickel, de cuivre et de zinc permet de se faire une idée de la force de la liaison métal-oxygène qui fait l'originalité de ces complexes.

**Réactions de double décomposition dans l'éther anhydre entre une solution d'halogénure métallique et la solution de perchlorate d'argent.** —

Nous avons étudié l'action d'une solution dans l'éther anhydre de perchlorate d'argent sur les chlorures d'aluminium et de fer ferrique et sur les bromures des métaux bivalents :  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$ .

Nous avons vu (chap. II) que les bromures de  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  sont insolubles dans l'éther anhydre. Nous savons les mettre en solution par addition de bromure de lithium, l'action du perchlorate d'argent sur ces solutions conduit à un mélange perchlorate de lithium, perchlorate du métal. On peut éviter la présence du perchlorate de lithium en faisant réagir directement la solution de perchlorate d'argent sur le bromure métallique anhydre pulvérisé. Le perchlorate du métal bivalent passe en solution.

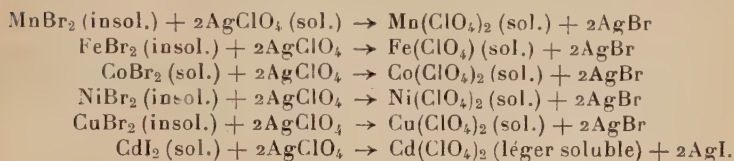
*Appareillage et expériences.* — Nous utilisons le ballon de 100 cm<sup>3</sup> muni d'une pastille de verre fritté décrit précédemment. Les réactions sont faites à la température ordinaire ou à la température d'ébullition de l'éther avec un réfrigérant ascendant. L'agitation est assurée magnétiquement. On s'assure de la fin de la réaction en vérifiant que la solution ne contient ni ions  $Ag^+$ , ni ions  $Br^-$ .

On obtient des solutions incolores des perchlorates de manganèse de fer bivalent, de zinc et de cadmium. Les solutions de perchlorate de cobalt sont roses, de perchlorate de nickel jaunes et de perchlorate de cuivre vertes.

Les bromures de cobalt et de zinc sont solubles dans l'éther anhydre, les bromures de manganèse, nickel, cuivre sont insolubles mais deviennent légèrement solubles en présence des perchlorates correspondants. Il y a là un phénomène très général qui facilite grandement les réactions dans l'éther anhydre.

Lorsque tout le perchlorate d'argent a réagi en présence d'un excès d'halogénure, il faut vérifier qu'il n'y a pas dans la solution d'halogénure du métal dissous. Dans le cas contraire on filtre la solution et on précipite l'halogénure restant par quelques gouttes d'une solution de perchlorate d'argent dans l'éther.

RÉSULTATS. — Nous avons réalisé les réactions suivantes :



*Remarque.* — La solution de bromure de cobalt dans l'éther anhydre est bleue, la solution de perchlorate de cobalt est rose. Lorsqu'on introduit goutte à goutte dans une solution de bromure de cobalt dans l'éther une solution de perchlorate d'argent dans le même solvant, l'apparition de la couleur rose indique la fin de la réaction. Tous les ions  $\text{Br}^-$  ont été précipités.

**Préparation des étherates et des dioxanates de ces différents perchlorates.** — Les étherates des différents perchlorates sont obtenus par évaporation dans un courant d'air sec des solutions. Il ne nous a pas été possible d'obtenir les étherates de tous les perchlorates préparés. En effet, lorsqu'on évapore l'éther de telles solutions, deux couches se forment : une solution concentrée lourde et une solution plus diluée. La solution concentrée a l'aspect d'une huile qui refuse quelquefois de cristalliser.

L'addition de dioxane aux solutions dans l'éther de perchlorates métalliques amène la précipitation des complexes  $\text{M}(\text{ClO}_4)_2$ -dioxane.

Les dioxanates et étherates obtenus sont placés sous vide dans un exsiccateur jusqu'à poids constant. Ils sont alors analysés ; le dosage des différents métaux ne présente pas de difficulté ; le dioxane et l'éther sont déterminés par passage dans une rampe à combustion pour le dosage du carbone et de l'hydrogène. Les combustions doivent être conduites avec précaution ; en effet ces étherates et ces dioxanates sont des explosifs violents. Les prises d'essai qui ne doivent pas dépasser 30 mg, sont noyées dans une nacelle remplie d'oxyde de cuivre pulvérisé et bien sec. Sans ces précautions le tube laboratoire et la nacelle sont brisés par l'explosion.

Nous déterminerons plus loin la température à laquelle ces corps explosent.

Nous avons préparé les composés complexes suivants : étherates

$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  vert,  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  jaune,  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  rose, dioxanates  $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  blanc,  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  blanc,  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  rose,  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  jaune,  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  vert,  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  blanc,  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  blanc.

Nous avons vu que les perchlorates anhydres de lithium, de calcium, de magnésium et d'argent se dissolvent dans l'éther, l'addition de dioxane à ces solutions amène la précipitation des dioxanates suivants :  $\text{LiClO}_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ,  $\text{Ag}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ,  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ .

Seul l'éthérate  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  peut être obtenu par évaporation de ces solutions diluées. L'évaporation des solutions éthérées des perchlorates de lithium, calcium et argent conduit au perchlorate anhydre.

**Comportement thermique sous vide de ces complexes.** — Les complexes perchlorate-éther, perchlorate-dioxane sont introduits dans un four. Après avoir fait le vide on chauffe très lentement, on suit les variations de pression avec la température.

D'après leur comportement thermique on peut classer ces complexes en trois groupes :

1. — Les complexes qui perdent leur dioxane pour donner le perchlorate anhydre :  $\text{LiClO}_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ,  $\text{Ag}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ .

Nous représentons les courbes de décomposition : pression en fonction de la température. Les prises d'essais sont différentes.

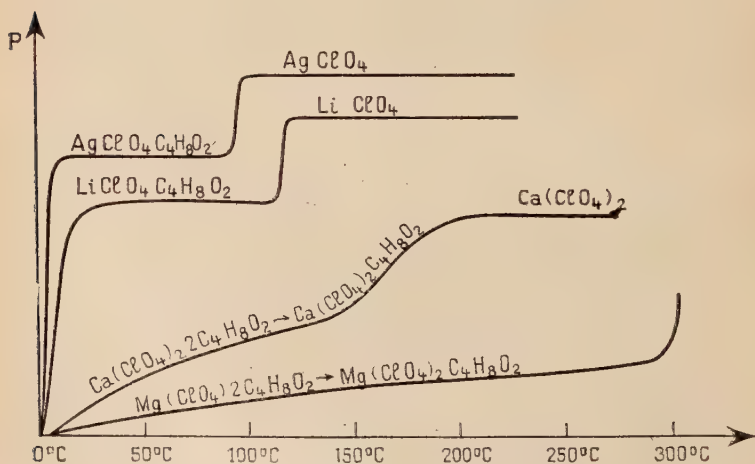
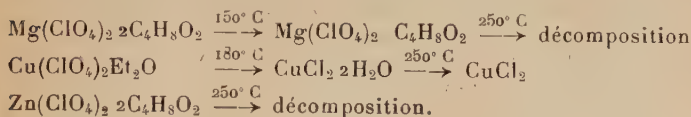
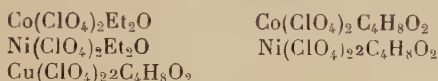


Fig. 8.

2. — Les complexes qui se décomposent en perdant leur éther ou leur dioxane sans réaction explosive (la molécule de perchlorate perd son oxygène et oxyde la molécule organique).  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ .



3. — Les complexes qui explosent sans avoir subi la moindre décomposition.

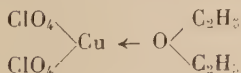


**Comparaison des hydrates, étherates et dioxanates des perchlorates de cobalt, nickel, cuivre et zinc du point de vue de leur stabilité.** — Nous donnons la température à laquelle ils commencent à se décomposer dans un four sous vide.

$\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 150° C	$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 150° C	$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 110° C	$\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 130° C
$\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 160° C	$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 175° C	$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 160° C	
$\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 230° C	$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 260° C	$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 230° C	$\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 250° C

Nous voyons dans ce tableau que ce sont les dioxanates qui sont les plus stables. L'hydrolyse des hydrates doit se produire avant la décomposition de la molécule de perchlorate. Notons pour le perchlorate de cuivre : une hydrolyse vers 110° C de la molécule hydratée, une décomposition en chlorure hydraté puis anhydre du complexe étheré et enfin une décomposition explosive extrêmement violente du dioxanate vers 230° C sous une pression de  $10^{-2}$  mm de mercure.

**Nature de ces complexes.** — Les molécules formées par addition d'un sel métallique et d'une molécule d'éther ou de dioxane sont communément interprétées comme des complexes de coordination, la molécule de perchlorate jouant le rôle d'acide ou accepteur d'électrons, la molécule organique jouant le rôle de base ou donneur d'électrons.





La liaison métal-oxygène est une liaison qui intervient toutes les fois qu'on dissout un sel minéral dans un éther-oxyde organique. Les molécules du solvant entourent la molécule minérale et l'ensemble forme un système plus stable. Les perchlorates de lithium, de calcium et d'argent qui existent à l'état anhydre sont faiblement liés à l'éther et au dioxane. La molécule minérale est stable, la liaison métal-oxygène de l'éther est faible.

Au contraire les molécules de perchlorates de zinc, de cuivre, de fer, de nickel et de cobalt ont besoin pour assurer leur complète stabilité des électrons de l'oxygène de l'oxyde. On ne peut plus rompre cette liaison sans démolir et la molécule de perchlorate et la molécule d'oxyde organique.

Les complexes dont nous donnons la formule ne sont pas les seuls à exister. Par exemple, il est certain qu'il existe un complexe perchlorate de lithium-éther, mais il n'est pas stable à la température ordinaire. Pour se rendre compte de son existence il suffit de refroidir une solution éthérée de perchlorate de lithium à  $-80^{\circ}$  C, le complexe perchlorate de lithium-éther précipite.

Comme il existe pour la plupart des corps de nombreux hydrates il peut exister différents dioxanates et différents éthérates d'un même sel. Citons les travaux de H. H. Rowley et Franck I Seiler<sup>(43)</sup> sur les éthérates des perchlorates de magnésium. Ils signalent trois éthérates :

$Mg(ClO_4)_2 \cdot 3Et_2O$ , formé à  $0^{\circ}$  C instable.

$Mg(ClO_4)_2 \cdot 2Et_2O$ , stable à  $0^{\circ}$  C.

$Mg(ClO_4)_2 \cdot Et_2O$ , stable au-dessus de  $100^{\circ}$  C.

## CHAPITRE V

### Les nitrates et l'éther.

Les nitrates alcalins, alcalino-terreux, d'argent et de plomb seuls sont connus à l'état anhydre. Les nitrates hydratés des autres métaux s'hydrolysent avant d'avoir perdu toutes leurs molécules d'eau.

On ne connaît pas de nitrates métalliques anhydres solubles dans l'éther anhydre. Par contre, on connaît le rôle très important joué dans la purification de l'uranium par l'extraction par l'éther du nitrate d'uranyle hydraté. Les hydrates  $UO_2NO_3 \cdot 6H_2O$  et  $UO_2NO_3 \cdot 2H_2O$  sont très solubles dans l'éther, le sel anhydre  $UO_2NO_3$  est insoluble<sup>(44)</sup>. Le nitrate de thorium  $Th(NO_3)_4 \cdot H_2O$  est extractible à l'éther<sup>(45)</sup>. Nous

<sup>(43)</sup> H. H. ROWLEY et F. I. SEILER, *Trans. Illin. State, Ac. Sc.*, 1940, **33**, n°s 2-117.

<sup>(44)</sup> M. BACHELET et M. CHEYLAN, *Journal de Chimie Physique*, 1947, **44**, 248-253.

<sup>(45)</sup> M. CHEYLAN, *Bull. Soc. Ch.*, 1949, 641-645.

avons constaté que les nitrates à  $6\text{H}_2\text{O}$  de manganèse, de cobalt et de nickel sont solubles dans l'éther.

**Préparation d'une solution dans l'éther anhydre de nitrate cuivrique.**

— Si on agite en présence d'éther anhydre un mélange de bromure cuivrique et de nitrate d'argent, du nitrate cuivrique se forme et passe en solution. La réaction est facilitée par le fait que le nitrate d'argent insoluble en l'absence de corps dissous dans l'éther se solubilise légèrement en présence de la solution de nitrate cuivrique. De même, lorsque tout le nitrate d'argent a réagi, s'il y a un excès de bromure cuivrique, il se solubilise en présence de la solution de nitrate cuivrique. L'addition de dioxanne à la solution dans l'éther anhydre de nitrate cuivrique amène la précipitation d'un complexe bleu  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  qui est décomposé par la chaleur sans réaction explosive.

De la même façon avec le bromure de cobalt on obtient une solution de nitrate de cobalt, les bromures de manganèse, de nickel, de zinc réagissent difficilement. On obtient des solutions très diluées.

## CHAPITRE VI

### Tableau de solubilité des sels de lithium et d'argent dans l'éther anhydre.

Les précédents chapitres nous ont montré le rôle particulier joué par le bromure de lithium et le perchlorate d'argent dans notre travail. Nous avons voulu voir s'il n'existait pas d'autres sels de lithium et d'argent solubles dans l'éther anhydre.

Sels de lithium solubles dans l'éther anhydre	Sels de lithium insolubles	Sels d'argent solubles	Sels d'argent insolubles
LiBr	LiF	AgClO <sub>4</sub>	AgF
LiI	LiCl		AgCl
LiSCN	LiNO <sub>3</sub>		AgI
LiClO <sub>4</sub>	LiNO <sub>2</sub>		AgBr
LiMnO <sub>4</sub> (*)	LiClO <sub>3</sub>		AgNO <sub>3</sub>
LiBF <sub>4</sub>	LiBrO <sub>3</sub>		AgNO <sub>2</sub>
LiBH <sub>4</sub>	LiIO <sub>3</sub>		AgMnO <sub>4</sub>
LiAlH <sub>4</sub>	LiCrO <sub>4</sub>		

(\*) La solution de permanganate de lithium est préparée par action de la solution de bromure de lithium dans l'éther anhydre sur le permanganate d'argent insoluble. La solution devient rose, puis brune, un précipité se forme, la solution est instable, le permanganate de lithium oxyde la molécule d'éther.

## DEUXIÈME PARTIE

## CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES

Comme nous venons de le voir l'éther anhydre, milieu réactionnel en chimie minérale présente un caractère qui lui est propre. De nombreuses manipulations impossibles en présence d'eau peuvent être envisagées. Les possibilités de réactions peuvent se déduire du comportement des solutions aqueuses.

**Solubilités des sels minéraux dans l'éther anhydre.** — La solubilité des molécules réagissantes est le premier facteur qu'il faut considérer. Un solvant est défini par sa constante diélectrique et par son moment dipolaire, la constante diélectrique est en rapport avec l'ionisation, le moment dipolaire avec la solvation.

Lorsqu'un édifice cristallin passe en solution une certaine quantité d'énergie est nécessaire, cette énergie ne peut être fournie que par la chaleur de solvation des molécules ou des ions qui passent en solution.

Dans le cas où la dissolution d'un sel conduit à une solution totalement ionisée de dilution infinie, le calcul théorique des chaleurs d'hydratation introduit par Fagans<sup>(46)</sup>, puis repris par Born<sup>(47)</sup> et Webb<sup>(48)</sup> conduit à des résultats approchés qui jusqu'ici n'ont pas permis de déduire les solubilités des sels directement des chaleurs de dissolution. La chaleur de dissolution est une petite différence entre deux grandes quantités  $U$  et  $\Sigma W$ ,  $U$  est l'énergie nécessaire à une molécule du sel pour passer à l'état d'ions gazeux libre (énergie réticulaire),  $\Sigma W$  est la somme des chaleurs d'hydratation de ces ions.

$$L = -U + \Sigma W.$$

$$\text{Ex. : NaCl en kcal/mole } L = -181 + 180 = -1.$$

Ce n'est que pour les chaleurs de dissolution très négative que nous sommes en droit de conclure à l'insolubilité du sel.

Nous avons établi à l'aide des travaux de différents auteurs<sup>(49), (50), (51)</sup>, le tableau de solubilité des halogénures et des perchlorates de lithium

<sup>(46)</sup> K. FAGANS, *Verhandl. dent. Physik. Ges.*, 1919, **21**, 549.

<sup>(47)</sup> BORN, *Z. Physik*, 1920, **1**, 45.

<sup>(48)</sup> T. H. WEBB, *J. A. C. S.*, 1926, **48**, 2589.

<sup>(49)</sup> LANNUNG, *Z. Phys. Chem.*, 1932, **161**, 262.

<sup>(50)</sup> J. C. HAN CHU, *University Microfilm, Ann Arbor, Mich.*, 1949, n° 1169.

<sup>(51)</sup> H. H. WILLARD et F. SMITH, *J. A. C. S.*, 1923, **45**, 286.

et de sodium dans l'eau, l'acétone et l'éther (les solubilités sont données en moles par litre à 18° C).

	$\epsilon$	$\mu$	LiF	NaF	LiCl	NaCl	LiBr	NaBr	LiI	NaI	LiClO <sub>4</sub>	NaClO <sub>4</sub>
Eau	81	1,85	0,05	0,90	24,9	6,14	18	11	10	19,2	5,61	3,6
Acétone	21	2,80	ins.	ins.	0,176	ins.	1,03	ins.	2,56	1,305	12,83	3,8
Éther	4,3	1,12	ins.	ins.	ins.	ins.	1,18	ins.	3,48	ins.	6,02	ins.

La solubilité des sels de sodium, forte dans l'eau, est nulle dans l'éther. Les sels de lithium très solubles dans l'eau sont encore solubles dans les solvants de faible constante diélectrique et ceci d'autant plus que l'anion est plus gros.

Dans l'eau, la forte constante diélectrique et le moment dipolaire élevé font que les cristaux ioniques passent en solution. La force qui s'exerce dans le cristal entre une charge positive et une charge négative est divisée par 81 lorsque ces charges passent dans l'eau. La chaleur de solvation (action du dipole de l'eau sur les ions positifs) stabilise la séparation, l'ion positif s'entoure d'une couche de molécules d'eau, les ions négatifs peuvent évoluer librement sans subir le champ des ions positifs.

Dans l'éther le phénomène est tout autre, ce ne sont plus des ions qui passent en solution mais des molécules. La force qui s'exerce entre l'anion et le cation dans le cristal ne peut être rompue (constante diélectrique de l'éther 4,3). L'énergie de solvation ne peut prendre une valeur appréciable que lorsque le dipôle des molécules d'éther rencontre des molécules à fort moment dipolaire ou des molécules suffisamment polarisables. Il y a dissolution lorsque cette action dipôle-dipôle compense l'énergie réticulaire du cristal.

Ces conditions se trouvent réalisées pour un certain nombre de sels de lithium et pour les halogénures métalliques qui cristallisent sous forme de réseau moléculaire.

Les sels de lithium cristallisent sous forme de réseau ionique polarisé. Dans les cristaux de LiBr et LiI nous nous trouvons en présence d'un petit cation et d'un gros anion polarisable. La densité de charge de l'ion positif Li<sup>+</sup> est très grande, le nuage électronique de l'ion négatif est suffisamment déformé pour qu'une paire d'électrons vienne occuper une orbite de l'ion positif, la liaison est partiellement covalente. L'énergie réticulaire du réseau se trouve diminuée. La dissolution du cristal dans un solvant polaire non ionisant annule partiellement l'action polarisante du cation.



Les cristaux moléculaires sont formés de cations, de petite taille, fortement chargés, enfermés dans une carapace de gros anions. Ils ont une énergie réticulaire faible, leur point de fusion est bas, ils sont volatils.

Parmi les sels solubles dans l'éther nous distinguons deux groupes :

1° Les halogénures métalliques.

2° Les sels dont l'anion se présente sous la forme de  $(AB_4)^-$ .

Ex. :  $LiClO_4$ ,  $LiAlH_4$ , etc...

Dans l'un et l'autre groupe comme le montre le tableau suivant la solubilité croît en même temps que la différence : grosseur de l'anion moins grosseur du cation.

*Remarque.* — Les moments dipolaires des perchlorates de lithium et d'argent ont été mesurés. Les auteurs ont trouvé pour le perchlorate de lithium dans le dioxane à 25° C  $\mu = 7,84$  <sup>(52)</sup> et pour le perchlorate d'argent dans le benzène à 25° C  $\mu = 10,7$  <sup>(53)</sup>. La structure de l'ion  $ClO_4$  est tétraédrique et non déformable.

Sels	Solubilités en M/l à 25° C	Rayons des anions dans les cristaux en Å	Point de fusion	Point de fusion des sels de sodium insolubles
LiF	0,00027	1,33	870° C	NaF 980° C
LiCl	0,0003	1,80	613° C	NaCl 801° C
LiBF <sub>4</sub>	0,145	—	—	—
Li <sub>2</sub> MBr <sub>4</sub>	0,59	—	—	—
LiBH <sub>4</sub>	1,05	—	—	—
LiBr	1,18	1,96	547° C	NaBr 755° C
LiI	3,487	2,20	446° C	NaI 651° C
LiClO <sub>4</sub>	6,020	2,82	236° C	NaClO <sub>4</sub> 482° C
LiAlH <sub>4</sub>	8,0	—	déc. > 100° C	

### Réactivité des solutions des sels métalliques dans l'éther anhydre.

— Les molécules dissoutes dans l'éther possèdent de larges possibilités de réactions. Des doubles décompositions, des réductions et même des oxydations sont possibles : la préparation des différents aluminohydrures métalliques est basée sur des réactions de déplacement à partir du sel de lithium ; une solution de complexe cuivrique  $Li_2CuBr_4$  est réduite en complexe cuivreux par agitation avec du cuivre réduit ; une solution de complexe ferreux  $Li_2FeBr_4$  s'oxyde si on la laisse à l'air et à la lumière.

<sup>(52)</sup> M. G. MALONE et A. L. FERGUSON, *J. Chem. Phys.*, 1934, 2, 99.

<sup>(53)</sup> G. S. HOOPER et C. A. KRAUS, *J. A. C. S.*, 1934, 56, 2265.

Toutes ces réactions s'interprètent facilement si on fait intervenir des ions.

Nous avons fait des mesures de conductivité sur nos solutions de bromures métalliques, sous 220 V entre deux électrodes de platine de 1 cm<sup>2</sup> de surface, distantes de 0,4 cm il passe un courant de quelques micro-ampères. Les mesures ne sont pas reproductibles, sous l'action de l'air et de la lumière il y a une faible oxydation, des molécules de bromure de lithium s'oxydent, le brome dégagé réagit sur l'éther, des ions se forment, la conductivité croît.

La conductivité spécifique d'une solution de bromure de lithium à une mole par litre est inférieure à  $10^{-8}$  ohm<sup>-1</sup>/cm<sup>-1</sup>, la conductivité spécifique de l'éther à 25° C est de  $3,7 \cdot 10^{-13}$  ohm<sup>-1</sup>/cm<sup>-1</sup>.

J. C. Han Chu<sup>(34)</sup> a mesuré les conductivités spécifiques des solutions dans l'éther de différents sels de lithium, le tableau suivant résume ses résultats.

Sels	Concentration en moles par litre	Conductivité spécifique en ohm <sup>-1</sup> /cm <sup>-1</sup>
LiBr	1,169	$< 10^{-8}$
LiI	1,00 3,469	$1,17 \cdot 10^{-6}$ $4,86 \cdot 10^{-6}$
LiBF <sub>4</sub>	0,145	$< 10^{-9}$
LiClO <sub>4</sub>	1,00 3,45	$7,08 \cdot 10^{-6}$ $3,97 \cdot 10^{-1}$

Si, avec cet auteur, nous supposons que les conductivités spécifiques limites  $\Lambda_{\infty}$  pour LiI et LiClO<sub>4</sub> sont respectivement de 470 et 435 ohm<sup>-1</sup>/cm<sup>-1</sup> (ces valeurs étant calculées à partir des valeurs obtenues avec les solutions aqueuses en appliquant la règle de Walden  $\Lambda_{\eta} = C\eta$ ,  $\eta$  viscosité du solvant). Nous pouvons nous faire une idée du maximum du degré d'ionisation des solutions dans l'éther de ces deux sels :

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}} = 0,0003 \text{ p. 100 pour LiI}$$

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}} = 0,02 \text{ p. 100 pour LiClO}_4.$$

<sup>(34)</sup> J. C. HAN CHU, *University Microfilm, Ann Arbor, Michigan*, 1949, n° 1169, 147.

Nous pensons qu'il faut se représenter les solutions des sels métalliques dans l'éther anhydre comme des solutions d'électrolytes faibles. A un instant donné un tout petit nombre de molécules est ionisé, ce sont elles qui réagissent. Mais comme dans un intervalle de temps très court, chacune des molécules dissoutes passe plusieurs fois de l'état ionisé à l'état non ionisé et inversement, tout se passe comme si nous faisions une réaction avec des ions.

## RÉSUMÉ ET CONCLUSION

La solubilité des sels de lithium dans l'éther anhydre est remarquable. A 25° C le bromure de lithium se dissout à raison de 1,18 mole par litre, l'iodure a raison de 3,48 moles par litre, et le perchlorate à raison de 6,02 moles par litre.

L'étude de l'action de l'eau sur les solutions dans l'éther anhydre de sels métalliques nous a permis de mettre au point une nouvelle méthode de dosage de l'eau dans différents solvants organiques. De petites quantités d'eau dissoutes dans l'éther sont précipitées quantitativement sous forme d'hydrate défini  $\text{LiBrH}_2\text{O}$  par addition d'une solution à 60 g/litre de bromure de lithium dans l'éther anhydre.

Cette méthode s'applique au dosage de l'eau, dans l'éther, les carbures d'hydrogène, le tétrachlorure de carbone, le chloroforme et au dosage de l'eau dans les oxydes et les hydroxydes métalliques. Elle permet de déterminer avec une précision de l'ordre de 1 p. 100, des quantités d'eau, dissoutes dans 100 cm<sup>3</sup> de solvant, comprises entre 10 mg et 100 mg.

Le bromure de lithium donne avec les bromures insolubles dans l'éther :  $\text{MnBr}_2$ ,  $\text{FeBr}_2$ ,  $\text{CoBr}_2$ ,  $\text{CuBr}_2$ ,  $\text{CuBr}$ ,  $\text{CdBr}_2$  et  $\text{CeBr}_3$  des molécules complexes solubles. L'analyse des solutions obtenues nous a conduit aux formules suivantes :  $\text{Li}_2\text{MnBr}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{FeBr}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CoBr}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CuBr}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CdBr}_4$ ,  $\text{Li}_6\text{CuBr}_7$ ,  $\text{Li}_3\text{CeBr}_6$ .

La solution d'iodure de lithium ne se prête pas à des manipulations faciles, à l'air et à la lumière elle s'oxyde avec apparition d'iode.

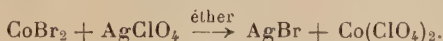
Le chlorure de lithium est insoluble dans l'éther anhydre. En présence de chlorure d'aluminium il se dissout suivant des proportions que nous avons déterminées en traçant la courbe : concentration en  $\text{LiCl}$ , concentration en  $\text{AlCl}_3$  à 20° C.

L'action de l'hydrure double d'aluminium et de lithium sur les solutions des complexes  $\text{Li}_2\text{MnBr}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{FeBr}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CoBr}_4$  et  $\text{Li}_3\text{CeBr}_6$  nous a permis de préparer à — 80° C dans l'éther anhydre les nouveaux aluminohydrures insolubles  $\text{CuAlH}_4$ ,  $\text{Mn}(\text{AlH}_4)_2$  et  $\text{Ce}(\text{AlH}_4)_3$  instables à la température ordinaire. Les aluminohydrures de fer et de cobalt trop

instables sont décomposés dès — 125° C, température de fusion de l'éther.

Nous avons pu mettre en évidence par action du borohydrure de lithium sur les solutions des bromures complexes de manganèse, de fer et de cobalt, l'existence de nouveaux borohydrures solubles dans l'éther anhydre :  $\text{Mn}(\text{BH}_4)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{BH}_4)_2$  et  $\text{Co}(\text{BH}_4)_2$ .

A notre connaissance le perchlorate d'argent est le seul sel d'argent soluble dans l'éther anhydre. Un certain nombre de perchlorates métalliques ne sont connus qu'à l'état hydraté, les perchlorates anhydres de fer, de cobalt, de nickel, de cuivre, de zinc et de cadmium sont inconnus. Il est possible de préparer des solutions de ces sels en effectuant des réactions de double décomposition dans l'éther anhydre.



On obtient des solutions fortement solvatées. L'élimination de l'éther conduit à des éthérate. L'addition de dioxane aux solutions éthérées permet la précipitation des dioxanates correspondants. Il ne nous a pas été possible d'obtenir les sels anhydres. Lorsqu'on les chauffe sous vide les solvates se décomposent.

A de rares exceptions près les sels métalliques anhydres solubles dans l'éther sont des halogénures, des perchlorates ou des complexes de la forme :  $\text{M}(\text{AB}_4)$  dans lesquels B représente un halogène ou un hydrogène négatif, M et A un métal ou un métalloïde positif. Leur solubilité croît en même temps que la différence : diamètre de l'anion moins diamètre du cation.

Les solutions sont très peu ionisées. On se trouve en présence d'électrolytes faibles.

*Laboratoire de M. le Professeur J. AUBRY,  
Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, Nancy.*



# CONTRIBUTION A L'ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES PHOSPHATES DE SODIUM, DE POTASSIUM ET DE SILICIUM (\*)

Par ROBERT JARY

## SOMMAIRE

### INTRODUCTION.

CHAPITRE PREMIER. — Description des appareils, exposé général des méthodes.

1. *Cryoscopie* : Généralités, intérêt de la cryoscopie dans un mélange eutectique, appareil, mesures.
2. *Analyse thermique*.
3. *Analyse thermo-gravimétrique*.
4. *Rayons X*.
5. *Dosages*.

CHAPITRE II. — Chauffage de l'acide orthophosphorique dans l'air et dans le vide.

Neutralisation des mélanges obtenus par la soude et la potasse.  
Étude des sels de sodium et de potassium formés.

CHAPITRE III. — Déshydratation de  $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$ .

Étude des variétés de sel de Kurrol.

CHAPITRE IV. — Étude des phosphates de silicium.

Identification des produits obtenus

### CONCLUSION.

---

(\*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le 19 mai 1954.

## INTRODUCTION

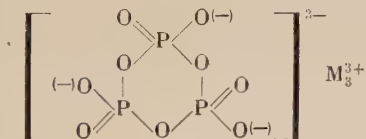
De nombreux auteurs ont étudié les conditions de formation et les propriétés des métaphosphates de sodium et de potassium.

A l'heure actuelle, un certain nombre de leurs caractères semblent bien déterminés, et le nom de métaphosphate, proposé en 1833 par Graham pour désigner les produits de déshydratation de l'orthophosphate monosodique, désigne en fait une série de produits de structures et de propriétés très diverses.

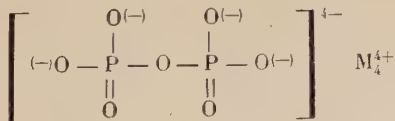
Tous ces corps sont caractérisés par une structure formée d'un nombre plus ou moins grand de tétraèdres ( $\text{PO}_4$ ) reliés les uns aux autres par des atomes d'oxygène. Ces tétraèdres étant supposés obtenus par condensation à partir de sels acides de l'acide phosphorique, beaucoup d'auteurs préfèrent appliquer à cette série de corps la dénomination de phosphates condensés.

Il convient de distinguer deux grandes catégories de phosphates condensés :

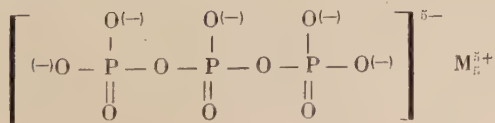
1) *Les phosphates cycliques ou métaphosphates proprement dits*, dont on ne connaît jusqu'à présent que des sels et des esters des acides trimère et tétramère :  $(\text{PO}_3)_3\text{H}_3$  et  $(\text{PO}_3)_4\text{H}_4$ , tel le trimétaphosphate :



2) *Les phosphates et polyphosphates linéaires*, dans lesquels le degré de condensation peut prendre toutes les valeurs entre 1 et  $10^6$ , tels le pyrophosphate :



et le triphosphate :



Certains auteurs considèrent aussi les isométaphosphates, dont les anions sont des combinaisons d'anions cycliques et aliphatiques, et les polyphosphates à liaisons transversales entre les chaînes assurées par des atomes d'oxygène; mais on n'en connaît encore que très peu d'exemples.

Ces résultats n'ont été obtenus qu'après de patientes recherches effectuées depuis une trentaine d'années. Auparavant, ces corps étaient encore très mal connus, et les travaux publiés ne laissèrent qu'une impression d'incertitude et de complexité (préparations non reproductibles, méthodes insuffisantes et d'un emploi trop limité).

Pascal (1) fut le premier, en 1923, à faire une étude systématique et à essayer d'identifier les produits obtenus.

Boullé (2) réalisa plus tard une étude poussée des métaphosphates de sodium et de potassium au moyen de l'emploi conjugué de l'analyse thermique et des diagrammes X de poudres. Il précisa également les conditions de préparation de produits purs, puis examina leur évolution lors de chauffages ultérieurs.

Utilisant les mêmes méthodes, Partridge, Hicks et Smith (3) étudièrent les transformations des produits obtenus par chauffage d'orthophosphates mono- ou disodiques hydratés.

Pascal, de son côté, continua l'étude qu'il avait entreprise, avec le concours de ses élèves : Réchid (4), Bonueman (5) et Kantzer-Laforge (6). Ceux-ci préparèrent de nouveaux métaphosphates de sodium (dimétaphosphate en particulier) et suivirent leurs transformations en fonction de la température, ce qui leur permit de compléter les schémas de filiation précédemment établis par Boullé (2).

Après des études plus particulières des chercheurs scandinaves Stelling et Frang (7), Teichert et Rinman (8), des travaux importants furent publiés plus récemment par C. W. Davies et C. B. Monk (9) en Grande-Bretagne et surtout par Thilo (10) et ses élèves (11, 12) en Allemagne.

Les premiers répétèrent les préparations de plusieurs métaphosphates de sodium, mettant en évidence, par des mesures de conductivité, le trimétaphosphate, le tétramétaphosphate et un *n*-métaphosphate colloïdal, et préparèrent les acides correspondant à ces sels à l'aide de résines échangeuses d'ions.

Thilo et ses élèves confirmèrent la structure linéaire des polyphosphates à longue chaîne en comparant les propriétés des polyphosphates et des polyarsénophosphates résultant du remplacement partiel du phosphore par de l'arsenic dans les chaînes de polyphosphates. En étudiant les sels provenant de l'hydrolyse de ces polyphosphates, ils montrèrent également qu'en solution les chaînes de polyphosphates sont plissées ou enroulées en spirales.

Van Wazer et Holst (13) poursuivent leurs recherches sur la struc-

ture et les propriétés des polyphosphates, dont Quimby (14) étudia plus spécialement les caractères chimiques.

Citons enfin quelques mises au point sur la préparation et les propriétés des phosphates condensés effectuées par Karbe et Jander (15), Yost et Russell (16).

Des nombreuses recherches déjà effectuées, se dégagent parfois sur certains points des désaccords entre les auteurs.

Par exemple, le degré de polymérisation du sel de Graham (17) a donné lieu à des évaluations allant du simple au triple suivant les chercheurs (10) (13) (18) (19) (20) (38) et les méthodes employées.

D'autre part, Pascal et ses élèves (4) (5) (6) ainsi que Travers et Chu (21) admettent l'existence d'un dimétaphosphate de sodium qui, bien que non isolé du pyrophosphate acide de sodium, serait caractérisé par un spectre X légèrement différent de celui de ce dernier; le spectre infra-rouge serait également nouveau.

Par contre, Thilo et Seemann (11) mettent en doute l'existence de ce dimétaphosphate que Davies et Monk (9) croient avoir identifié par des mesures de conductibilité avec le trimétaphosphate.

C'est pourquoi nous avons pensé qu'il serait utile de préciser les points controversés.

Notre but fut d'abord de préparer à la plus basse température possible un acide dont le titre en  $P_2O_5$  soit celui de l'acide métaphosphorique.

Après avoir réalisé des chauffages à l'air, nous avons pu obtenir des résultats beaucoup plus satisfaisants en opérant dans le vide. La neutralisation à  $0^\circ C$  par la soude ou la potasse des acides obtenus, a donné des huiles puis des poudres qui ont été étudiées.

Le moyen direct de déterminer le degré de polymérisation des métaphosphates, la cryoscopie, fut très rarement utilisé auparavant (5), et jamais avec assez de rigueur.

Ces déterminations ont donc été refaites avec un cryomètre différentiel de haute précision. Nous avons ainsi pu vérifier certains degrés moyens de polymérisation obtenus par d'autres méthodes (cas du sel de Graham) et déterminer ceux des composés nouvellement formés.

L'étude des métaphosphates de potassium a été complétée par celle de la déshydratation de  $PO_2H_2K$  à laquelle nous avons joint l'analyse spectrographique X des diverses variétés de sel de Kurrol (2) (22) réalisée à l'aide d'une chambre pour haute température.

Enfin, nous avons été amenés à reprendre, dans un dernier chapitre, l'étude des corps obtenus par action de l'acide phosphorique sur la silice.

Les résultats d'Hautefeuille (23), Hüttner (24) et Schwarz (25) ont été confirmés, et un nouveau composé a été mis en évidence. Une inter-



prétation originale nous a permis de considérer l'ensemble des produits observés comme des ortho-, pyro- et métaphosphates de silicium dans lesquels le silicium joue le rôle de métal.

Notre exposé comportera quatre chapitres :

1. — Description des appareils. Exposé général des méthodes.
2. — Chauffage de l'acide orthophosphorique dans l'air et dans le vide. Neutralisation des mélanges obtenus par la soude et la potasse. Etude des sels de sodium et de potassium formés.
3. — Déshydratation de  $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$ . Etude des variétés de sel de Kurrol.
4. — Etude des phosphates de silicium.

Nous y ajouterons un résumé formant conclusion.

## CHAPITRE PREMIER

### Description des Appareils. Exposé général des Méthodes.

#### I. — Cryoscopie.

**Généralités.** — Bien que souvent négligé, le degré de polymérisation des métaphosphates présente un grand intérêt ; nous avons donc effectué des mesures cryoscopiques pour le déterminer.

Nous avons construit un appareil (décrit ci-dessous), qui permet de mesurer de très faibles variations de température. Il est en effet indispensable de disposer d'un cryostat très sensible, pour les raisons suivantes :

- Faible solubilité de certains produits,
- Degré moyen de polymérisation élevé qui entraîne des abaissements relativement faibles,
- Faibles quantités de produits disponibles par suite d'une préparation longue et délicate.

Le principe de la cryoscopie dans l'eau est bien connu. La recherche du degré de dissociation est nécessaire pour les corps dont la dissociation dans l'eau est partielle. Nous l'avons déterminé par des mesures de conductibilité. Mais il y a des cas où c'est impossible, la variation de la conductivité en fonction de la dilution n'ayant pas une allure normale.

D'autre part, lorsque le produit étudié est fortement polymérisé, la précision de la méthode est faible, l'anion ne représentant qu'une faible fraction des ions en solution.

Nous avons donc été amenés à utiliser un autre soivant que l'eau. L'emploi d'un mélange eutectique (mode opératoire signalé pour la première fois par Löwenherz (26)) nous a permis de déterminer avec précision le degré de polymérisation de certains phosphates de sodium et de potassium.

**Intérêt de la cryoscopie dans un mélange eutectique.** — Etudions par exemple le cas des sels de sodium. L'utilisation du point eutectique ( $\text{SO}_4\text{Na}_2, 10\text{H}_2\text{O}$ -eau) permet d'éliminer le coefficient de dissociation.

L'abaissement du point eutectique est lié aux quantités de sel ajoutées d'une façon analogue à l'abaissement du point de fusion de la glace. Mais ici, l'ion  $\text{Na}^+$  existant déjà dans le solvant, les ions  $\text{Na}^+$  fournis par le corps dissous ne compteront pas dans les particules provoquant l'abaissement  $\Delta\theta$ . Il en serait de même pour les ions  $\text{SO}_4^{--}$ .

Soit un sel de sodium  $(\text{XNa})_n$ . S'il n'est pas dissocié, il compte pour une particule. S'il est dissocié en  $\text{X}_n^{--}$  et  $n.\text{Na}^+$ , seul  $\text{X}_n^{--}$  compte, et chaque molécule ne compte encore que pour une particule.

Donc, quel que soit le degré de dissociation de ce sel de sodium, chaque molécule ne compte que pour une particule dans la formule cryoscopique.

Un raisonnement tout à fait semblable montrerait l'intérêt d'un eutectique ( $\text{NO}_3\text{K}$ -eau) dans l'étude des sels de potassium.

Mais il est bien évident que tous ces avantages disparaissent si l'on essaie d'étudier un sel de potassium dans l'eutectique (sel de sodium-eau) ou inversement.

Dans ce cas, en effet, il faut faire intervenir un coefficient de dissociation  $\alpha'$  du sel étudié dans l'eutectique. On ne connaît pas  $\alpha'$  qui peut être très différent de  $\alpha$  mesuré dans l'eau. Il n'y a aucune raison pour prendre  $\alpha' = 1$ .

D'autre part, si  $n$  n'est pas petit, nous avons vu que la mesure était très imprécise.

On doit donc accepter avec grande réserve les résultats obtenus par certains auteurs qui opéraient de cette manière. En particulier, la mesure effectuée par Bonneman-Bémia (5) en suivant l'abaissement de la température du point de transition du sel de Glauber, et qui l'a conduit à attribuer au sel insoluble de Kurrol (27) le degré 8, semble discutable.

Nous avons d'ailleurs reproduit les expériences de Bonneman, mais

il nous a été impossible de retrouver, après reprise par l'eau, la totalité du sel de Kurrol dissous.

Cela laisse supposer qu'il se produit une transformation du sel de potassium au contact du sel de Glauber fondu, et que par conséquent la mesure n'a plus de sens.

Nous n'avons malheureusement pas pu trouver un eutectique (sel de potassium-eau) dans lequel le sel de Kurrol puisse se dissoudre en quantité appréciable.

La méthode consistant à utiliser le point de transition du sel de Glauber conserve néanmoins toute sa valeur pour l'étude de sels plus simples comme ceux qu'a étudiés Pierret (28).

**Appareil.** — L'appareil cryoscopique est inspiré de celui qu'ont utilisé Darmois, Doucet et Rolin (29).



Fig. 1. — *Cryomètre.* — On distingue dans le vase de Dewar non argenté (à gauche) l'agitateur et une des branches du couple thermo-électrique

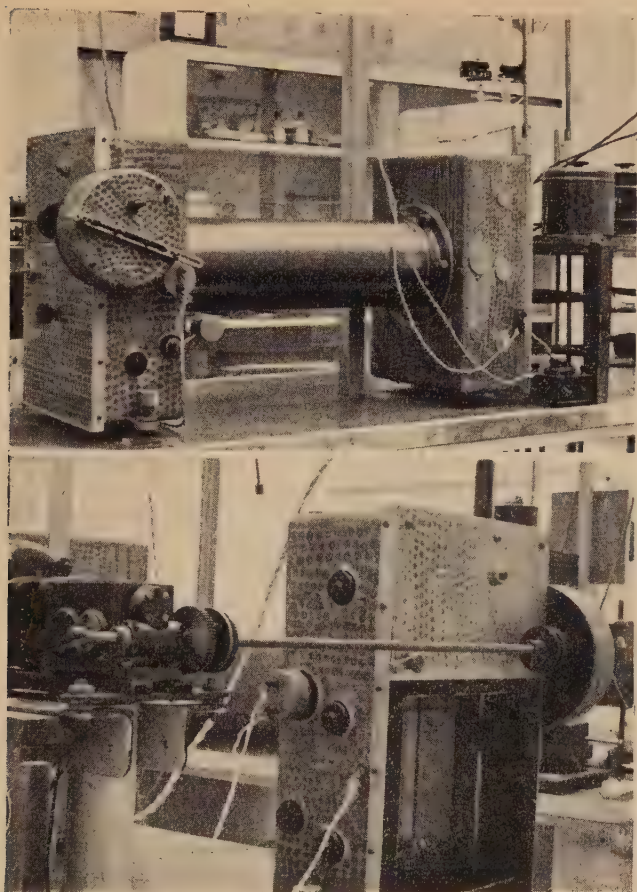


Fig. 2 (*En haut*). — Appareil enregistreur. — On aperçoit au fond, à droite, le cryomètre, à côté, les deux auto-transformateurs réglant la vitesse des agitateurs.

Fig. 3 (*En bas*). — Détail de l'appareil montrant le support de la plaque photographique et son dispositif d'entraînement.

Il se compose de deux vases de Dewar de  $500\text{ cm}^3$  disposés l'un près de l'autre ; l'un est argenté.

Un couple thermoélectrique différentiel en forme d'U renversé, comprenant 12 soudures en série, permet de mesurer la différence de température entre les deux vases. Les fils, isolés au moyen de deux couches de vernis spécial polymérisé, sont introduits dans un tube de



verre de faible section. Les soudures sont plongées dans l'huile de vaseline et tout le reste est noyé dans de la paraffine.

Les extrémités du couple sont réunies par fils blindés à un galvanomètre très sensible de haute fidélité, qui est lui-même blindé pour éviter toute action perturbatrice extérieure.

Un dispositif optique permet d'enregistrer sur une plaque photographique animée d'un mouvement uniforme les variations de force électromotrice correspondant à des variations de la différence de température entre les deux vases.

Un agitateur hélicoïdal, actionné par un moteur à vitesse réglable, permet d'homogénéiser parfaitement le liquide dans chaque vase sans modifier cependant l'équilibre établi (le pas de l'hélice a une grande importance ainsi que la vitesse de rotation qu'on a prise en général voisine de 200 tours/minute).

L'ensemble de l'appareil est fixe à l'exception des deux vases de Dewar que l'on peut retirer séparément vers le bas pour y mettre les liquides cryoscopiques.

Le tout est logé dans un coffre en bois muni de deux portes, l'une sur le devant, l'autre sur le dessous. Ce coffre isole les vases des variations de température et des rayons lumineux extérieurs qui seraient susceptibles d'agir sur les soudures du couple. Une lampe de faible puissance permet d'en éclairer l'intérieur lors des réglages préliminaires.

**Étalonnage.** — L'appareil ainsi réalisé doit être étalonné. On a comparé pour cela les résultats obtenus avec cet appareil à ceux donnés par Lange (30) pour des solutions de chlorure de potassium à diverses concentrations.

La confrontation des résultats a permis d'établir qu'un déplacement du spot de 1 cm sur la plaque photographique correspondait à une variation de température de 0,0137° C. L'appareil permet donc d'apprécier 1/1 000°.

Voici les résultats des mesures de Lange :

$m$	$\Delta\theta$
0,0958	0,3304
0,04861	0,1702
0,03217	0,1138
0,02867	0,1011
0,008523	0,03063
0,002143	0,00784

## Mesures.

*Cryoscopie dans l'eau.*

MESURES CRYOSCOPIQUES. — Le vase de Dewar argenté contient un mélange d'eau et de glace. Il sert de repère de température. L'autre vase de Dewar, non argenté, contient un mélange d'eau et de glace auquel on ajoute des quantités variables de sel à étudier.

Les quantités respectives d'eau et de glace dans chaque vase sont maintenues identiques d'un enregistrement à l'autre de façon à obtenir une très grande fidélité dans les mesures.

Le pas des hélices des agitateurs est tel que le liquide soit refoulé vers le bas du vase.

*Expérience type.* — On met :

a) Dans le vase de Dewar argenté (repère de température) :

- 180 g d'eau distillée froide,
- 70 g de glace concassée,
- 50 g de glace rabotée.

La température est très stable au bout de 1/2 heure d'agitation.

b) Dans le vase de Dewar non argenté :

- 220 g d'eau distillée à 0° C,
- 30 g de glace rabotée.

On ajoute une certaine quantité de sel étudié.

L'enregistrement est commencé 10 minutes après la mise en marche de l'agitateur.

Avant et après chaque série d'enregistrements, on fait une mesure en n'ajoutant pas de sel dans le vase de Dewar non argenté. On vérifie ainsi la stabilité du repère de température.

Pour une concentration déterminée de sel à étudier, on obtient sur la plaque photographique une courbe représentant, en fonction du temps, le réchauffement du

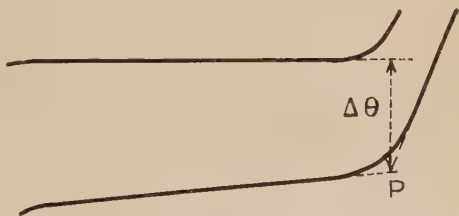


Fig. 4.

liquide contenu dans le vase de Dewar non argenté (fig. 4).

L'extrapolation de cette courbe suivant la méthode de Muller (31) fournit un point P. Sa distance au palier de fusion du mélange (eau-glace) pur détermine l'abaissement  $\Delta\theta$  correspondant à la concentration étudiée.

Pour plus de commodité, on rapportera chaque  $\Delta\theta$  à la molarité  $m = \frac{s}{M}$  de la solution. On peut alors tracer la courbe  $\frac{\Delta\theta}{m} = f(m)$ .

Puisque nous opérons sur des solutions de faibles molarités, la loi de Raoult s'écrit :

$$\Delta\theta = K_1 \frac{s}{nM} p \quad \text{ou} \quad (1) \quad \frac{\Delta\theta}{m} = K_1 \frac{p}{n} \quad \text{avec} \quad m = \frac{s}{M}.$$

$K_1$  : constante cryoscopique dans l'eau,

$n$  : degré de polymérisation du corps dissous,

$M$  : masse moléculaire de ce corps pour  $n = 1$ ,

$p$  : nombre de particules intervenant à l'équilibre,

$s$  : poids de ce corps dissous dans 1000 g de solution.

Exemples. — a) *Urée*  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ .

	$s$ (g)	$m = \frac{s}{M}$	$\Delta\theta$ cm	$\Delta\theta^\circ$	$\frac{\Delta\theta}{m}$
Mesures . . . .	0,8	0,01333	1,81	0,0248	1,86
	1,6	0,02667	3,65	0,0500	1,87
	3,2	0,05335	7,25	0,0993	1,86

$n = 1$ . L'urée n'étant pas dissociée, on peut écrire :  $p = 1$ .

La formule (1) devient :

$$\frac{\Delta\theta}{m} = K_1.$$

Les valeurs de  $\frac{\Delta\theta}{m}$  mesurées permettent donc de déterminer la constante cryoscopique  $K_1$ . On trouve :  $K_1 = 1,86$ .

b) *Trimétaphosphate de sodium*  $(\text{PO}_3\text{Na})_3$ . — On détermine encore  $\Delta\theta$  pour diverses valeurs de  $m$ .  $p$  varie en fonction de  $m$ , car le nombre de particules dépend du degré de dissociation du sel qui est lui-même lié à la molarité  $m$ .

On ne peut donc se servir de ces mesures pour vérifier le degré de polymérisation du phosphate sans avoir au préalable déterminé  $p$  pour chaque valeur de  $m$ . On essaiera d'en obtenir une valeur suffisamment approchée au moyen de mesures de conductibilité.

MESURES DE CONDUCTIBILITÉ. — On prépare 6 solutions aqueuses du sel étudié à des concentrations :

$$\frac{N}{32} \quad \frac{N}{64} \quad \frac{N}{128} \quad \frac{N}{256} \quad \frac{N}{512} \quad \frac{N}{1024}$$

Pour chacune de ces solutions, on mesure la conductivité équivalente  $\Lambda$  à 0° C (corrigée de la conductivité de l'eau distillée). La courbe  $\Lambda = f(\sqrt{m})$  est approximativement une droite qui, extrapolée à concentration nulle, donne la conductivité limite équivalente  $\Lambda_{\infty}$ .

On admettra que le degré de dissociation  $\alpha$ , qui nous est utile dans l'utilisation des mesures cryoscopiques, est fourni par :

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}}.$$

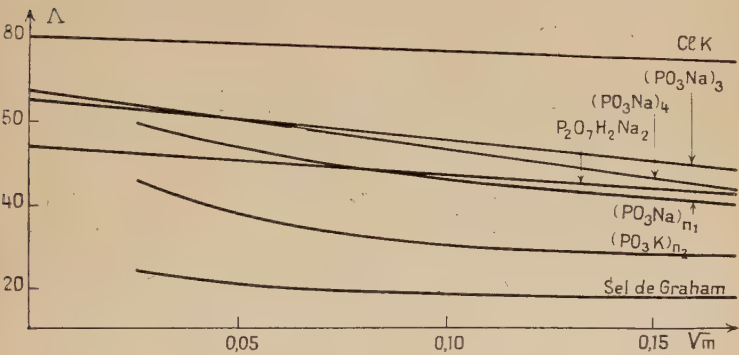


Fig. 5.

Exemple. — Trimétaphosphate de sodium.  $\Lambda_{\infty}$  : 65,5.

Concentration. . . . .	$\frac{N}{32}$	$\frac{N}{64}$	$\frac{N}{128}$	$\frac{N}{256}$	$\frac{N}{512}$	$\frac{N}{1024}$
$\sqrt{m}$ . . . . .	0,177	0,125	0,0885	0,0625	0,0442	0,0312
$\Lambda$ corrigé . . . . .	48,7	52,5	56	58,8	60,9	62,5
$\alpha$ . . . . .	0,744	0,802	0,855	0,897	0,930	0,954

UTILISATION DES RÉSULTATS. — On peut écrire :

$$p = 1 - \alpha + (n + 1)\alpha = 1 + n\alpha.$$



La formule (1) devient alors :

$$\frac{\Delta\theta}{m} = K_1 \frac{1 + n\alpha}{n}$$

où  $\alpha$  est fourni par les mesures de conductibilité.

On déduit :

$$n = \frac{1}{\frac{\Delta\theta}{K_1 m} - \alpha} \quad (2)$$

*Exemple. — Trimétaphosphate de sodium.*

La courbe tracée ci-dessus (fig. 5) permet de déterminer les valeurs de  $\Lambda$  dans les expériences cryoscopiques, et par suite celles de  $\alpha$ .

La formule (2) permet alors de déterminer  $n$ .

	$s(g)$	$m = \frac{s}{M}$	$\Delta\theta$ cm	$\Delta\theta^\circ$	$\frac{\Delta\theta}{K_1 m}$	$\Lambda$	$\alpha$	$n$
Mesures	0,8	0,0078	1,28	0,0175	1,21	56,4	0,861	2,87
	1,2	0,0118	1,90	0,0260	1,18	54,3	0,829	2,85
	2,8	0,0274	4,20	0,0575	1,13	48,3	0,737	2,55

LIMITES DE LA MÉTHODE. — a) Lorsque le produit est fortement polymérisé, la précision de la méthode devient faible.

Dans ce cas, en effet,  $\frac{\Delta\theta}{K_1 m}$  et  $\alpha$  sont peu différents l'un de l'autre, et une petite erreur sur l'un d'eux entraîne une importante variation de  $n$  (formule (2)).

b) En général, la courbe  $\Lambda = f(\sqrt{m})$  est facilement extrapolable, mais nous avons préparé certains métaphosphates pour lesquels les courbes  $\Lambda = f(\sqrt{m})$  ou même  $\Lambda = f(\sqrt[3]{m})$  se relèvent aux faibles concentrations, ce qui rend l'extrapolation difficile, sinon impossible.

Il en est de même pour le sel de Graham. Cette particularité a d'ailleurs déjà été signalée par Davies et Monk (9).

Ne pouvant déterminer la valeur de  $\alpha$ , la formule (2) est inutilisable, et nous devons nous adresser à une autre méthode qui ne fasse pas intervenir le degré de dissociation.

#### ***Cryoscopie dans l'eutectique $\text{SO}_4\text{Na}_2$ , 10 $\text{H}_2\text{O}$ (sel de Glauber) et eau.***

MESURES CRYOSCOPIQUES. — Comme pour la cryoscopie dans l'eau, les quantités respectives d'eau, de sulfate et de glace sont maintenues identiques d'un enregistrement à l'autre.

Le pàs des hélices des agitateurs est tel que le liquide et le sulfate en excès soient refoulés vers le haut du vase.

*Expérience type.* — On met :

a) Dans le vase de Dewar argenté (repère de température) :

— 180 g d'eau distillée froide,

— 70 g de glace concassée,

— 50 g de glace rabotée,

— 50 g de  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ , 10  $\text{H}_2\text{O}$  finement pulvérisé.

La température se fixe d'une façon très stable à celle du point eutectique ( $-1,20^\circ\text{C}$ ) au bout de  $1/2$  heure d'agitation.

b) Dans le vase de Dewar non argenté :

— 250 g d'eau distillée à  $0^\circ$ ,

— une certaine quantité de sel étudié dont on attend la dissolution totale,

— on ajoute 40 g de  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ , 10  $\text{H}_2\text{O}$  finement pulvérisé et quelques cristaux de glace. L'agitateur est alors mis en rotation.

Au bout de 10 minutes, on commence l'enregistrement.

La chaleur absorbée par la dissolution du sel de Glauber est suffisante pour atteindre la température d'équilibre.

Comme dans le cas de la cryoscopie dans l'eau, on mesurera  $\frac{\Delta\theta}{m}$  pour un certain nombre de valeurs de  $m$  et l'on tracera la courbe  $\frac{\Delta\theta}{m} = f(m)$ . Les points sont alignés, mais la droite qui, théoriquement, devrait être parallèle à l'axe des  $m$ , est souvent légèrement inclinée sur cet axe.

*Remarque.* — Lorsqu'on calcule la molarité  $m$ , il faut tenir compte du sulfate de sodium hydraté qui s'est dissous dans l'eau du vase de Dewar.

UTILISATION DES RÉSULTATS. — Nous avons vu que, quel que soit le degré de dissociation du sel de sodium, chaque molécule ne compte que pour une particule dans la formule cryoscopique.

La formule (1) devient donc :

$$\frac{\Delta\theta}{m} = \frac{K_2}{n} \quad \text{ou :} \quad n = \frac{1}{\frac{\Delta\theta}{K_2 m}} \quad (3)$$

$K_2$ : constante cryoscopique dans le mélange eutectique ( $\text{SO}_4\text{Na}_2$ , 10  $\text{H}_2\text{O}$  — eau).

La valeur  $\left(\frac{\Delta\theta}{m}\right)_0$ , obtenue par extrapolation des courbes ci-dessus pour  $m = 0$ , sera portée dans la formule (3) qui donnera  $n$ .

*Exemples.* — a) *Urée.* —  $\left(\frac{\Delta\theta}{m}\right)_0 = 1,86 = K_2$  ( $m$  calculée par rapport à la solution saturée de sulfate).

*Remarque.* — L'étalonnage de l'appareil ayant été réalisé à la température de  $0^{\circ}\text{C}$ , cet étalonnage peut être légèrement différent à  $-1,2^{\circ}\text{C}$ . L'erreur commise alors sur  $\Delta\theta$  nous oblige à considérer la valeur de la constante  $K_2$  comme relative et non absolue.

Cette remarque ne diminue d'ailleurs en rien la précision de la mesure cryoscopique appliquée à la détermination du degré de polymérisation du produit étudié.

b)  $\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_2\text{Na}_2$ .

	$s(\text{g})$	$m = \frac{s}{M}$	$\Delta\theta \text{ cm}$	$\Delta\theta^{\circ}$	$\frac{\Delta\theta}{m}$
Mesures. . . .	2,5	0,0112	1,45	0,0199	1,78
	5,35	0,0241	3,45	0,0473	1,96
	8,92	0,0402	5,80	0,0795	1,98

Les valeurs obtenues pour  $\frac{\Delta\theta}{m}$  montrent que c'est l'ion  $\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_2^-$  qui compte dans l'abaissement cryoscopique.

c) *Sel de Graham.* — Il convient d'abord de préciser ce que l'on entend par sel de Graham. En général, il s'agit de produits vitreux résultant de la trempe après fusion :

- soit de l'orthophosphate monosodique  $\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na}$ ,
- soit de mélanges d'orthophosphates mono- et disodique ( $\text{PO}_4\text{HNa}_2$ ).

Dans ce dernier cas, le rapport  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{O} = 1$ .

D'une part, on sait que la déshydratation de l'orthophosphate  $\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na}$  donne naissance à des mélanges de diverses variétés de métaphosphates évoluant différemment suivant les conditions de chauffage (2) (9).

D'autre part, notre intention était d'étudier des corps définis pour lesquels  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{O} = 1$ .

Aussi avons-nous préféré préparer des produits vitreux résultant de la fusion suivie de trempe du métaphosphate le mieux connu et le plus stable : le trimère  $(\text{PO}_3\text{Na})_3$ . Il constitue la variété stable en laquelle se transforment toutes les autres par chauffage prolongé au-dessus de  $550^{\circ}\text{C}$  ; nous l'avons préparé à  $300^{\circ}\text{C}$  par la méthode de Knorre (32) (à partir de  $\text{PO}_4\text{HNa}_2 + \text{NO}_3\text{NH}_4$ ).

Alors que les points de fusion indiqués pour les sels de Graham de diverses origines s'échelonnent de  $610^{\circ}$  à  $640^{\circ}\text{C}$ , nous pouvons préciser que le trimétaphosphate fond à  $630^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ .

Un certain nombre d'échantillons de métaphosphate vitreux ont été

préparés par trempe des produits obtenus après chauffage du trimétophosphate (dans l'or ou le platine) :

A. . . . .	650°	950°	1150°	1300°
Pendant. . . .	5 mn	5 mn	5 mn et 2 h 1/4	2 h 1/4

Nous avons vérifié, après Karbe et Jander (13), que la volatilité à haute température est faible et que le rapport  $P_2O_5/Na_2O$  reste égal à 1.

Tous ces produits sont assez solubles dans l'eau pour qu'on obtienne, après pulvérisation et agitation, des solutions contenant à 0° C jusqu'à 25 g de sel par litre. Pour de telles concentrations, les abaissements cryoscopiques sont suffisamment importants pour être mesurés avec précision.

Signalons que les solutions de sel de Graham à 0° C sont stables, ainsi que le prouvent nos mesures de conductibilité en fonction du temps et aussi des essais de chromatographie de partage sur papier effectués par M. Ebel (33).

Étant donné la lenteur de la dissolution d'une grosse quantité de sel, on modifie légèrement ici le mode opératoire.

Plusieurs heures avant la mesure, on met dans un vase de Dewar argenté que l'on substitue au vase non argenté :

- 130 g d'eau distillée froide,
- $x$  g de sel de Graham,
- 120 g de glace.

L'agitateur est mis en rotation.

Deux heures avant l'enregistrement, le vase de Dewar témoin est mis en place comme il a été indiqué plus haut.

Un quart d'heure avant l'enregistrement, on prélève 10 cm<sup>3</sup> de solution de sel de Graham qui permettront de vérifier, par dosage de  $P_2O_5$ , la dissolution totale du sel.

On ajoute alors 40 g de sel de Glauber dans le vase de Dewar et l'on termine la mesure comme d'habitude.

Aussitôt après, le contenu du vase est rapidement filtré et l'on pèse la glace en excès. On peut ainsi déterminer, avec une bonne précision, la molarité au moment de l'enregistrement.

La valeur  $\frac{\Delta\theta}{m}$  obtenue est portée dans la formule (3) qui fournit une valeur assez précise du degré moyen de polymérisation.

*Résultats.* — Dans nos conditions de chauffage et de trempe, tous les produits semblent présenter le même degré moyen de condensation voisin de 40, valeur comparable à celle trouvée par Karbe et Jander (13) à l'aide de mesures de dialyse.

Mais ces mêmes auteurs indiquent que le degré de polymérisation augmente avec la température jusqu'à 1150° C où  $n = 80$ , pour décroître ensuite rapidement. Ils effectuaient des trempes extrêmement



brutales en versant le métaphosphate liquide dans du tétrachlorure de carbone refroidi par de la neige carbonique.

Nous avons reproduit pour quelques essais ce mode opératoire sans observer des variations aussi notables du degré de polymérisation avec la température de trempe.

De toutes manières, il est intéressant de noter l'accord entre les résultats obtenus par les deux méthodes et on peut en conclure que, sans précautions spéciales pour la trempe, on est en présence, à la température ordinaire, d'un polymère contenant environ 40 groupes  $\text{PO}_3^-$ .

LIMITES DE LA MÉTHODE. — Si le corps est fortement polymérisé :

a)  $\left(\frac{\Delta\theta}{m}\right)_0$  est petit et toute erreur sur sa valeur entraînera une variation importante de  $n$ . On ne pourra, dans ce cas, que donner un ordre de grandeur de  $n$  à quelques unités près (cas du sel de Graham).

b) L'abaissement n'étant dû qu'à la partie  $X_n^{n-}$  de la molécule  $(\text{XNa})_n$ , cet abaissement sera, à égale concentration, d'autant plus faible que  $n$  sera plus grand.

Un abaissement notable ne sera obtenu qu'en dissolvant une quantité importante de sel, cette quantité étant d'ailleurs limitée par la solubilité du sel au-dessous de  $0^\circ\text{C}$  (cas du sel de Graham).

### *Cryoscopie dans l'eutectique $\text{NO}_3\text{K}$ et eau.*

MESURES CRYOSCOPIQUES. — Les quantités respectives d'eau, de nitrate et de glace sont toujours maintenues identiques d'un enregistrement à l'autre.

Le pas des hélices des agitateurs est tel que le liquide et le nitrate en excès soient refoulés vers le haut du vase.

*Expérience type.* — On met :

a) Dans le vase de Dewar argenté (repère de température) :

- 180 g d'eau distillée froide,
- 70 g de glace concassée,
- 50 g de glace rabotée,
- 55 g de nitrate finement pulvérisé.

La température se fixe d'une façon très stable à celle du point eutectique ( $-2,84^\circ\text{C}$ ) au bout de  $1/2$  heure d'agitation.

b) Dans le vase de Dewar non argenté :

- 220 g d'eau distillée à  $0^\circ\text{C}$ ,
- une certaine quantité de sel étudié dont on attend la dissolution totale,
- on ajoute 30 g de glace rabotée et 45 g de  $\text{NO}_3\text{K}$  finement pulvérisé. L'agitateur est mis en rotation.

Au bout de 10 minutes, on commence l'enregistrement.

La glace ajoutée fond avant la fin de l'enregistrement. On atteint ainsi la température d'équilibre.

Comme dans le cas de la cryoscopie dans l'eutectique ( $\text{SO}_4\text{Na}_2$ , 10  $\text{H}_2\text{O}$  — eau), on mesurera  $\frac{\Delta\theta}{m}$  pour un certain nombre de valeurs de  $m$  et l'on tracera la courbe  $\frac{\Delta\theta}{m} = f(m)$ . Les points sont alignés.

UTILISATION DES RÉSULTATS. — Nous avons vu que, quel que soit le degré de dissociation du sel de potassium, chaque molécule ne compte que pour une particule dans la formule cryoscopique.

La formule (1), p. 10, devient donc :

$$\frac{\Delta\theta}{m} = \frac{K_3}{n} \quad \text{ou :} \quad n = \frac{1}{\frac{\Delta\theta}{K_3 m}} \quad (4)$$

$K_3$  : constante cryoscopique dans le mélange eutectique ( $\text{NO}_3\text{K}$  — eau).

La valeur  $\left(\frac{\Delta\theta}{m}\right)_0$  correspondant à  $m=0$  sera portée dans la formule (4) qui donnera  $n$ .

Exemples. — a) Urée :

$$\left(\frac{\Delta\theta}{m}\right)_0 = 1,94 = K_3.$$

Remarque : La valeur de la constante  $K_3$  est relative et non absolue, pour une raison analogue à celle donnée dans le cas des sels de sodium.

b)  $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$ .

	$s$ (g)	$m = \frac{s}{M}$	$\Delta\theta$ cm	$\Delta\theta^\circ$	$\frac{\Delta\theta}{m}$
Mesures . . . .	1,85	0,0136	1,79	0,0245	1,80
	3,70	0,0272	3,82	0,0523	1,92
	5,55	0,0408	5,70	0,0781	1,91

Les valeurs obtenues pour  $\frac{\Delta\theta}{m}$  montrent que c'est l'ion  $\text{PO}_4\text{H}_2^-$  qui compte dans l'abaissement cryoscopique.

LIMITES DE LA MÉTHODE. — Comme pour la cryoscopie dans l'eutectique ( $\text{SO}_4\text{Na}_2$ , 10  $\text{H}_2\text{O}$  — eau).

## 2. — Analyse thermique.

Les analyses thermiques ont été réalisées à l'aide d'un galvanomètre double Saladin-Le Châtelier.

Un couple, dont la soudure est plongée dans un creuset contenant de l'alumine calcinée, sert de repère de température.

Un couple différentiel permet de déterminer les variations de température entre le corps étudié et l'alumine de référence.

On obtient directement sur la plaque photographique la courbe  $\Delta\theta = f(\theta)$ .

Un autre enregistreur nous a permis de tracer dans certains cas les deux courbes :

$$\Delta\theta = f(t) \quad \text{et} \quad \theta = g(t).$$

L'introduction du facteur temps permet de vérifier la loi de chauffe du four.

## 3. — Analyse thermo-gravimétrique.

Les études thermo-gravimétriques ont été poursuivies avec la thermobalance Chévenard qui permet d'obtenir le tracé continu de la courbe donnant le poids d'un produit en fonction de la température à laquelle on le chauffe suivant un programme fixé à l'avance (par exemple 150° par heure).

## 4. — Rayons X.

1) Nous avons réalisé des diagrammes de poudres en utilisant le rayonnement  $K\alpha$  du cuivre.

— Quelques diagrammes ont été obtenus par la méthode de Debye et Scherrer, en arrêtant le rayonnement  $K\beta$  au moyen d'un filtre de nickel.

— Les autres diagrammes, les plus importants pour les études entreprises, ont été réalisés en éliminant  $K\beta$  et le fond continu au moyen d'un monochromateur à cristal courbé suivant la technique de Johansson.

Une chambre de Seeman-Bohlin permet alors une dispersion plus grande : la poudre étudiée est placée sur la paroi de la chambre et non au centre, ce qui a pour effet de doubler l'angle au centre correspondant à une raie de diffraction (fig. 6).

Les raies des diagrammes montrent également une très grande finesse. La position de la chambre est en effet réglée pour que la focalisation du faisceau de rayons X convergents sortant du monochromateur ait lieu sur le film.

2) Dans l'étude du sel de Kurrol, nous avons été amenés à examiner les diagrammes X de ce corps jusqu'à  $800^{\circ}\text{C}$ .

Cela a pu être réalisé grâce à l'utilisation d'une chambre chauffante Unicam de 19 cm de diamètre (fig. 7).

L'échantillon (tube de silice fondue renfermant le sel de Kurrol en poudre), situé dans l'axe de la chambre, est au centre d'un four de petites dimensions.

Ce four est constitué par deux galettes de matière réfractaire dans laquelle sont noyées deux résistances chauffantes. Ces galettes sont superposées et distantes d'environ 1 cm de manière à laisser passer les rayons X.

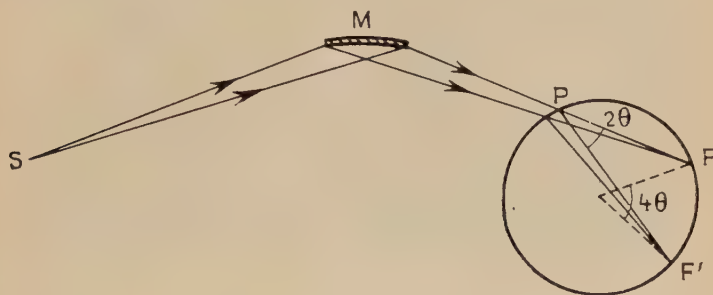


Fig. 6.

Deux couples thermo-électriques placés, l'un au-dessus, l'autre à côté, de l'échantillon, permettent de repérer la température et de la fixer à une certaine valeur à l'aide d'un régulateur. Ce dernier fait osciller l'intensité du courant de chauffage entre deux valeurs voisines. On obtient ainsi une température très stable pour l'échantillon malgré la faible inertie thermique de l'ensemble.

Le four est dans le vide, le support de film, en forme de couronne, restant dans l'air. Une fenêtre de cellophane permet aux rayons X de sortir de l'enceinte sous vide.

3) Afin de mettre en évidence un nouveau composé dans l'étude des phosphates de silicium, nous avons utilisé une méthode d'analyse quantitative avec étalon interne.

20 p. 100 de magnésie calcinée sont systématiquement ajoutés aux produits étudiés de rapport  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  variable d'un échantillon à l'autre.

Dans ce cas, les diagrammes sont formés sur un film à grain très fin.

Les intensités des raies du composé éventuel sont mesurées à l'aide d'un microphotomètre enregistreur et rapportées à celles des raies de la magnésie.

Cette méthode permet d'éliminer un grand nombre d'erreurs dans le dépouillement des diagrammes (variations du régime du tube à rayons X, de l'épaisseur de l'échantillon, des conditions de développement, etc.).

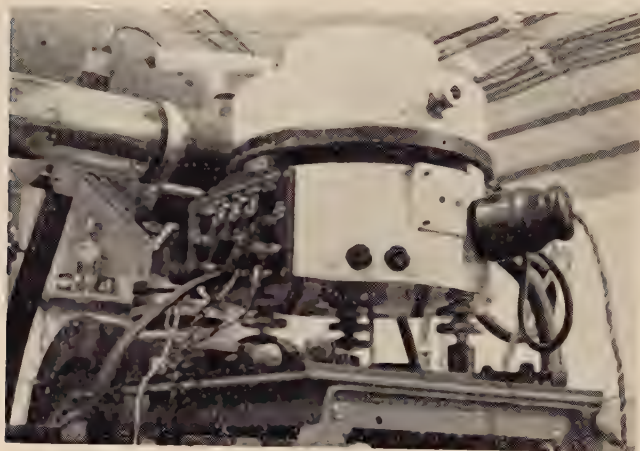


Fig. 7. — *Chambre chauffante à haute température pour rayons X.*

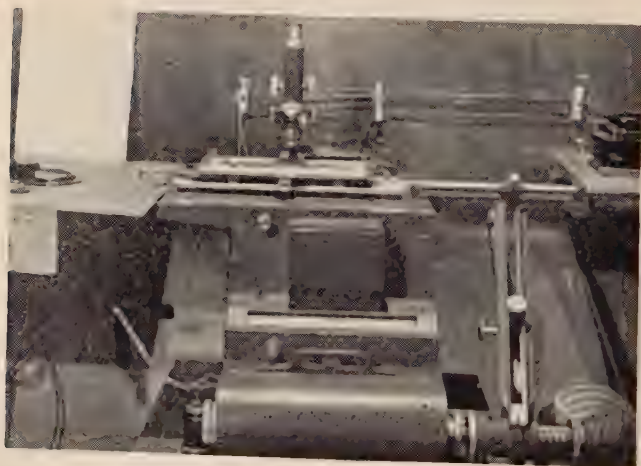


Fig. 8. — *Microphotomètre enregistreur.*



## 5. — Dosages.

**DOSAGE DE  $P_2O_5$  DANS LES ACIDES ET LES SELS ALCALINS.** — L'acide orthophosphorique et les orthophosphates sont dosés par la méthode classique au molybdate d'ammonium en milieu nitrique.

— Les acides pyro- et métaphosphoriques et leurs sels sont transformés en acides ou sels ortho par ébullitions et évaporations répétées avec de l'acide nitrique et du nitrate d'ammonium.

L'addition de nitrate d'ammonium est rendue nécessaire par la difficulté de retour de certains acides ou sels méta en présence d'acide nitrique seul.

On termine le dosage en précipitant le phosphomolybdate d'ammonium qui est traité comme ci-dessus.

Nous n'avons pas reproduit les méthodes indiquées par R. N. Bell (34) qui permettent de doser les acides ortho-, pyro- et métaphosphoriques en présence les uns des autres.

Ces méthodes sont généralement délicates, et la précision des résultats ne semble pas en rapport avec le nombre des opérations analytiques.

Nous avons utilisé le mode de titration potentiométrique dont l'application aux mélanges d'acides phosphoriques fut précisée par Paris et Robert (35).

**DOSAGE DES PHOSPHATES DE SILICIUM.** — La silice est insolubilisée par évaporation en milieu chlorhydrique. Séparée par filtration, elle est ensuite calcinée et pesée.

Le phosphore est dosé dans le filtrat à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Ce dernier est filtré, transformé par calcination en pyrophosphate de magnésium et pesé.

## CHAPITRE II

**Chauffage de l'acide orthophosphorique dans l'air et dans le vide. Neutralisation des mélanges obtenus par la soude et la potasse. Etude des sels de sodium et de potassium formés.**

Le chauffage de l'acide orthophosphorique à l'air libre conduit à des mélanges d'acides ortho-, pyro-, méta- et polyphosphoriques.

De nombreux auteurs ont étudié ces mélanges et déterminé les pourcentages des divers constituants en fonction des températures et des durées de chauffage de l'acide.

En particulier :

René Paris et Jean Robert (35) utilisèrent des méthodes d'analyse physico-chimique, réalisant des mesures de  $p_H$  :

— soit dans la solution acide elle-même,

— soit après y avoir ajouté un léger excès de nitrate d'argent ; ce dernier permet de substituer à la troisième acidité faible de l'acide orthophosphorique l'hydrogène fort de l'acide nitrique. Le dosage est ainsi beaucoup plus précis.

R. N. Bell (34) prépara des mélanges d'acides :

— soit en chauffant l'acide orthophosphorique dans le graphite au-dessus de  $200^{\circ}\text{C}$ ,

— soit en ajoutant de l'anhydride phosphorique à l'acide orthophosphorique.

Il a tracé des courbes donnant, en fonction du titre global en  $\text{P}_2\text{O}_5$ , le pourcentage des acides ortho-, pyro-, tri- et hexamétaphosphoriques.

Il a de plus mis en évidence un acide non identifié présent dans les mélanges titrant de 78 à 88,5 p. 100 de  $\text{P}_2\text{O}_5$  et dont la quantité atteint 10 p. 100 lorsque le titre en  $\text{P}_2\text{O}_5$  de la solution est de 83 p. 100.

C. W. Davies et C. B. Monk (9) réalisèrent une étude générale des acides phosphoriques condensés et de leurs sels.

Ils préparaient les acides, à partir des sels de sodium, par échange de cations sur des résines.

Ils ont en particulier effectué des mesures de conductibilité sur l'acide *n*-métaphosphorique (correspondant au sel de Graham) et montré que cet acide est colloïdal et instable dans l'eau.

E. Cherbuliez et J. P. Leber (36) étudièrent la volatilité de l'acide orthophosphorique, vers  $110^{\circ}$ - $140^{\circ}\text{C}$ , à l'air ou sous une pression réduite de 1/100 mm de mercure.

Ils ont déterminé les pourcentages en acides pyro- et triphosphoriques correspondant à diverses valeurs de la durée du chauffage.

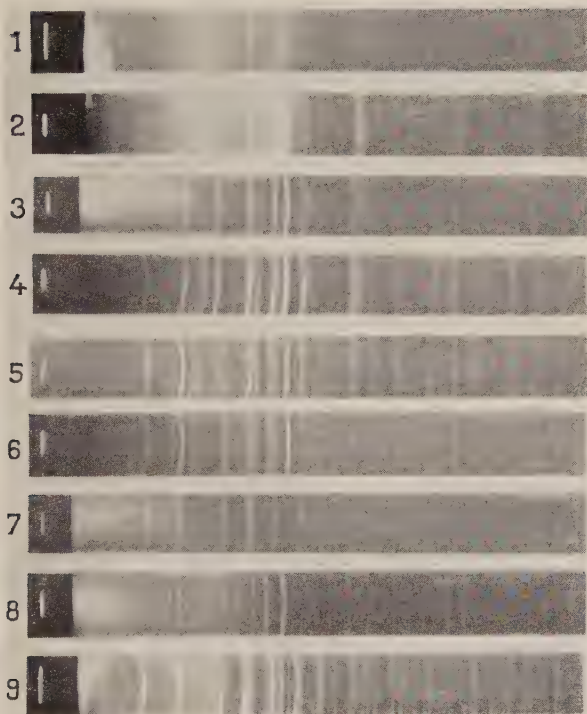
Nous avons effectué la préparation (dans des conditions bien déterminées) et l'étude de mélanges obtenus par chauffage de l'acide orthophosphorique, soit dans l'air, soit dans le vide.

### Chauffage de l'acide orthophosphorique.

**Dans l'air.** — En premier lieu, nous avons constaté que, si l'on utilise des nacelles d'or, on n'observe jamais, à toutes températures jusqu'à  $600^{\circ}\text{C}$  (température à laquelle l'acide se volatilise très rapidement), la formation du corps insoluble blanc décrit par Réchid (4) et considéré par cet auteur comme un acide métaphosphorique fortement polymérisé.

Mais, si les expériences sont effectuées à  $300^{\circ}\text{C}$  dans des récipients

Phosphates de sodium.



1. Phosphate de sodium n° 1.
2. Phosphate n° 1 chauffé à 140°.
3. Pyrophosphate acide de sodium.
4. Phosphate n° 1 chauffé à 200°.
5. Phosphate n° 1 chauffé à 300°.
6. Phosphate n° 1 chauffé à 350°.
7. Trimétaphosphate de sodium.
8. Sel de Maddrell.
9. Phosphate n° 2 chauffé à 200°.



en verre Pyrex (conditions décrites, *loc. cit.*), on constate effectivement l'apparition, au sein du liquide visqueux, d'une masse blanche ; nous l'avons recueillie et identifiée facilement par son diagramme X identique à l'un de ceux que nous avons obtenus dans notre étude sur les phosphates de silicium : diagramme caractérisant l'orthophosphate de silicium (voir plus loin chapitre IV).

Dans une note à l'Académie des Sciences (37), nous avons d'ailleurs expliqué comment l'auteur avait pu être amené à trouver une teneur en  $P_2O_5 = 88,4$  p. 100 lors de l'analyse de ce soi-disant acide métaphosphorique insoluble.

Par ailleurs, il est possible de préciser quelques-uns des résultats obtenus avec notre mode opératoire.

Avant tout chauffage, l'acide orthophosphorique R. P. du commerce est laissé une nuit à l'étuve à  $110^\circ$  où la solution s'enrichit en  $PO_4H_3$ .

Le chauffage est ensuite continué à plus haute température dans un four électrique.

A  $300^\circ C$ . — Au bout de 9 heures, le pourcentage en  $P_2O_5$  de l'acide atteint  $81,3$  p. 100 (les dosages ont été effectués, après retour à l'acide orthophosphorique, par précipitation du phosphomolybdate d'ammonium en milieu nitrique).

D'autre part, l'acide  $PO_4H_3$  (contenu en couches minces dans de petites nacelles d'or) a été chauffé pendant près de 100 heures dans un four horizontal réglé à  $300^\circ C$  et parcouru par un léger courant d'air sec.

On constate, grâce à des prises effectuées au cours du chauffage isotherme, que le titre en  $P_2O_5$  du mélange tend vers la valeur  $83,4$  p. 100, puis varie autour de cette valeur moyenne.

Ces variations sont lentes et de faible amplitude, ainsi que le révèlent les courbes de pertes de poids enregistrées à la thermo-balance.

Lorsque nos expériences sont prolongées plusieurs jours à  $300^\circ C$ , l'acide est totalement volatilisé.

A  $450^\circ C$ . — L'acide phosphorique, chauffé à  $450^\circ C$  dans un courant d'air sec, se volatilise rapidement.

Il ne reste plus alors trace de produit dans la nacelle d'or ayant servi au chauffage.

**Dans le vide.** — Le but poursuivi était de préparer rapidement à la plus basse température possible un mélange dont la composition fût voisine de celle de l'acide métaphosphorique ( $P_2O_5 = 88,7$  p. 100).

Ce résultat est obtenu en quelques heures à  $300^\circ C$  ; au-dessous de cette température, une telle composition, si elle peut être atteinte, ne le serait qu'après un temps très long, comme le montrent les chiffres ci-après :



à 200° C : 8 heures, 80,4 p. 100  $P_2O_5$     à 250° C : 8 heures, 82,6 p. 100  $P_2O_5$   
                  12 heures, 82,4 p. 100  $P_2O_5$                                 24 heures, 85,9 p. 100  $P_2O_5$   
                  16 heures, 83,4 p. 100  $P_2O_5$

Par contre, un chauffage prolongé un jour ou deux à 300° C conduit à un acide titrant encore 88,7 p. 100 de  $P_2O_5$ , pourcentage correspondant à l'acide métaphosphorique.

A 400° C, l'acide distille rapidement avec formation d'abondantes fumées blanches.

Notons que le chauffage de l'acide doit être conduit avec précaution pour éviter les projections qui seraient susceptibles de se produire lors de sa déshydratation dans le vide.

### Dissolution et neutralisation des mélanges d'acides obtenus.

Les mélanges d'acides résultant de nombreuses préparations sont dissous dans de l'eau maintenue dans un thermostat à 0° C.

La dissolution est totale après une heure ou deux.

Les opérations sont conduites de manière à ce que la température du liquide agité mécaniquement ne s'élève pas au-dessus de 2° ou 3° C.

L'étude des courbes de neutralisation par la soude, obtenues en suivant le pH ou la conductibilité de la solution, ne permettant pas d'avoir une idée précise des pourcentages des divers acides phosphoriques en présence, nous avons étudié les sels de sodium et de potassium obtenus par neutralisation de la solution acide et précipitation par l'alcool.

**Préparation des sels de sodium et de potassium.** — La solution acide est maintenue dans le thermostat à 0° C.

On y verse goutte à goutte, en agitant, une solution concentrée de soude ou de potasse, préalablement laissée au frigidaire.

On suit la neutralisation au bleu de bromophénol et on l'arrête lorsque le pH atteint la valeur 5.

On ajoute alors de l'alcool froid qui précipite le sel formé, en général sous forme d'huile qui se rassemble au fond du bécher.

Cette huile, décantée dans une ampoule à décantation, est séchée, le plus rapidement possible et au voisinage de 0° C, sous vide  $P_2O_5$ .

La durée du séchage dépend de la température à laquelle a été chauffé l'acide phosphorique avant sa dissolution et de la nature du cation du sel.

Dans un cas (acide chauffé à 300° dans le vide et neutralisé par la potasse), il est possible de précipiter directement par l'alcool une poudre (et non une huile) qui, essorée sur verre fritté, sèche en un quart d'heure.

Voici d'ailleurs un tableau résumant les résultats :

Température et mode de chauffage de l'acide	Nature du cation	
	Potassium	Sodium
300 C dans l'air . . .	Huile.	Huile
200 C dans le vide . . .	Huile (très difficile à sécher à froid).	Huile
250 C dans le vide . . .	Poudre huileuse (très diffi- cile à sécher à froid).	Huile
300°C dans le vide . . .	Poudre.	Huile

### Etude des sels alcalins formés.

**Sels de sodium.** — Le séchage dans le vide à froid de la solution huileuse est d'autant plus lent que la préparation a été faite à partir d'un acide chauffé à plus basse température. Il s'ensuit une rétrogradation partielle vers les formes pyro- et orthophosphates.

Après pulvérisation, le produit se présente toujours sous la forme d'une poudre blanche.

La perte au feu indique une teneur en eau allant de 19 p. 100 (acide chauffé 8 heures à 200° C) à 8 p. 100 (acide chauffé 32 heures à 300° C).

L'analyse chimique indique un rapport  $P_2O_5/Na_2O = 1$  pour les sels préparés à partir d'acides chauffés au moins une journée dans le vide à une température supérieure à 250° C.

Cette valeur correspond à un métaphosphate  $(PO_3Na)_n$  ou à un pyrophosphate acide  $P_2O_7H_2Na_2$ , la présence d'orthophosphate  $PO_4H_2Na$  ne pouvant être envisagée dans de telles conditions de préparation.

Lorsque la durée ou la température du chauffage sont plus faibles, le rapport  $P_2O_5/Na_2O$  est inférieur à 1. Par exemple :

Pour un acide chauffé 8 h à 200° C sous vide,  $P_2O_5/Na_2O : 0,95$

Pour un acide chauffé 12 h à 200° C sous vide,  $P_2O_5/Na_2O : 0,97$

Pour un acide chauffé 8 h à 250° C sous vide,  $P_2O_5/Na_2O : 0,98$

Les sels sont tous facilement solubles dans l'eau (par exemple, celui préparé à partir de l'acide chauffé 24 heures à 300° C dans le vide est soluble jusqu'à 40 g/litre à 0° C).

Les diagrammes X de tous ces sels (n° 1, planche I) ne présentent qu'un halo auquel viennent s'ajouter quelques raies de diffraction très peu intenses.

La cryoscopie des divers sels de sodium obtenus a été effectuée

au point eutectique ( $\text{SO}_4\text{Na}_2$ , 10  $\text{H}_2\text{O}$  — eau) suivant le mode opératoire exposé au chapitre premier (p. 71).

Les mesures montrent qu'on est en présence de mélanges de métaphosphates (et éventuellement de pyrophosphate acide) dont le degré moyen de polymérisation augmente avec la température de chauffage de l'acide et avec la durée du chauffage à cette température.

On a pu noter en particulier les degrés moyens de polymérisation suivants :

Acide porté 8 h à 200° sous vide. Degré de polym. du sel :	2
Acide porté 8 h à 250° sous vide. Degré de polym. du sel :	3
Acide porté 24 h à 250° sous vide. Degré de polym. du sel :	5
Acide porté 24 h à 300° sous vide. Degré de polym. du sel :	10
Acide porté 32 h à 300° sous vide. Degré de polym. du sel :	15

Une étude chromatographique réalisée au laboratoire a confirmé le haut degré de polymérisation de ce dernier produit.

Par contre, le composé le moins polymérisé est transformé partiellement en orthophosphate. On y note aussi une forte quantité de pyrophosphate. Mais cette transformation peut avoir lieu pendant le processus d'analyse.

Grâce à la complaisance de M. le Professeur Lecomte, que je remercie bien vivement, nous pouvons décrire ici le spectre d'absorption infra-rouge du composé le moins polymérisé qui n'est identique à aucun de ceux déjà décrits :

Raies ( $\text{cm}^{-1}$ ) . . .	715-891-975-1 020-1 116-1 153-1 232-1 562-1 664
Intensité . . .	f TF F F TF F M f F

EVOLUTION DES SELS DE SODIUM PAR CHAUFFAGE DANS L'AIR ET DANS LE VIDE. — Un intérêt particulier s'attache à l'étude de l'évolution des produits extrêmes pour les raisons suivantes :

— *Produit n° 1* préparé à partir d'acide porté 8 heures à 200° C dans le vide.

Le degré moyen de polymérisation étant 2 et le rapport  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{O}$  assez voisin de 1, il est possible d'envisager l'existence éventuelle d'un dimétaphosphate signalé par certains auteurs (4) (5) (6).

Le pyrophosphate acide de sodium est le seul corps susceptible de donner un abaissement cryoscopique sensiblement égal à celui fourni par un dimétaphosphate.

Le diagramme X n'étant pas celui du pyrophosphate, on ne peut craindre d'avoir obtenu ce corps, à moins qu'il ne se présente sous une nouvelle forme.

— *Produit n° 2* préparé à partir d'acide porté 32 heures à 300° C dans le vide.

Ici, le rapport  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{O} = 1$ .

Le produit est très fortement polymérisé et son chauffage est susceptible d'en modifier le degré de polymérisation.

*Chauffage sous vide du produit n° 1.* — A  $110^{\circ}\text{C}$ , le diagramme X n'a pas changé, mais les quelques raies de diffraction se sont précisées (n° 1, planche I).

On note :

$$d(\text{\AA}) = \underset{\text{F}}{3,50} - \underset{\text{M}}{3,05} - \underset{\text{M}}{2,92} - \underset{\text{M}}{2,27}$$

La perte au feu est alors de 9 p. 100, ce qui correspond à une molécule d'eau par  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Dès  $140^{\circ}\text{C}$ , le diagramme X se transforme et les raies du pyrophosphate acide de sodium apparaissent. Néanmoins, le spectre est assez différent et de nombreuses raies semblent dédoublées (n° 2, planche I).

Lorsqu'on élève la température, le diagramme du pyrophosphate se précise et, dès  $200^{\circ}\text{C}$ , il y a identité des deux diagrammes à une raie supplémentaire près qui pourrait correspondre à une de l'orthophosphate (n° 4).

Ce résultat confirme les observations faites par Mme Kantzer-Laforge (6); mais la grande différence entre notre travail et celui cité est que nous chauffons les produits dans un vide poussé de façon à éliminer le plus rapidement possible l'eau qui ne peut que favoriser un retour vers les formes pyro- et orthophosphates.

Si le produit obtenu par chauffage à  $200^{\circ}\text{C}$  dans le vide donne un diagramme X de poudre très voisin de celui que donne le pyrophosphate acide, il se distingue pourtant de ce dernier dans un chauffage ultérieur.

En effet, si l'on augmente la température, en maintenant toujours le produit dans le vide, il ne donne naissance à un mélange (trimétaphosphate + sel insoluble de Maddrell) qu'à  $300^{\circ}\text{C}$ , la transformation n'étant complète qu'à  $350^{\circ}\text{C}$  (nos 5 et 6, planche I).

Au contraire, le pyrophosphate acide de sodium, chauffé dans les mêmes conditions, se transforme totalement dès  $250^{\circ}\text{C}$ .

Par conséquent :

— ou bien on a affaire à un pyrophosphate acide dont la stabilité serait supérieure à celle du pyrophosphate préparé par déshydratation de l'orthophosphate monosodique, les réseaux des deux composés présentant de légères différences entre eux ;

— ou bien le produit obtenu est un dimétaphosphate de sodium, d'abord amorphe, puis cristallisé; le réseau serait alors très voisin de celui du pyrophosphate acide, ce qui en soi n'est pas trop surprenant puisque les deux molécules des corps considérés ne diffèrent que par la présence d'une molécule d'eau.

*Chauffage sous vide du produit n° 2.* — A 150° C, le diagramme X est identique à celui du produit n° 1, mais un peu plus net.

Entre 150° et 200°, le corps devient presque anhydre.

Le diagramme X du produit chauffé dans le vide à 200° C (n° 9) est celui du trimétaphosphate de sodium (n° 7) ; on aperçoit également la raie la plus intense du diagramme correspondant au sel de Maddrell (n° 8, planche I).

Il est intéressant de noter que, chauffé dans le vide à 200° C, le métaphosphate initial se dépolymérise. Le terme de cette évolution est le trimétaphosphate.

On peut affirmer qu'il n'y a pas passage par le pyrophosphate acide car ce dernier se transforme toujours, comme l'a remarqué M. Boullé (2), en un mélange de trimétaphosphate et de sel insoluble de Maddrell à une température qui ne peut être inférieure à 245° C. D'ailleurs, après chauffage, le produit est anhydre, ce qui est incompatible avec l'hypothèse envisagée ci-dessus.

*Sels de potassium.* — Ainsi que nous l'avons déjà indiqué, les huiles obtenues par neutralisation des acides chauffés à 200° et 250° dans le vide sont très difficiles à sécher. Il s'ensuit, comme dans le cas des sels de sodium, mais d'une façon plus prononcée, une rétrogradation vers les formes pyro- et orthophosphates, qui peut devenir importante si le séchage dure trop longtemps.

Par contre, si l'on neutralise par la potasse l'acide chauffé à 300° C dans le vide, on obtient tout de suite une poudre blanche qui se dépose au fond du bécher. Un séchage très rapide sur verre fritté permet d'éviter toute rétrogradation vers les pyro- et orthophosphates.

Quelle que soit la température de préparation de l'acide et la durée du chauffage (toujours supérieure à 16 heures), on observe une perte au feu d'environ 10 p. 100.

L'analyse chimique indique toujours un rapport  $P_2O_5/K_2O = 1$  pour les produits séchés dans de bonnes conditions, c'est à-dire dans un très bon vide et au voisinage de 0° C.

Les sels sont tous facilement solubles dans l'eau.

Les diagrammes X de ces sels sont nets (planche II).

Ceux des phosphates préparés à partir d'acides chauffés à 200° ou 250° dans le vide (nos 1 et 2) ont de nombreuses raies communes avec ceux de l'orthophosphate monopotassique (n° 3) et du pyrophosphate acide de potassium (n° 4).

Au contraire, la poudre obtenue par neutralisation de l'acide chauffé à 300° C dans le vide donne un diagramme X (n° 5) différent de tous ceux décrits jusqu'à présent et montrant de nombreuses raies fines :

$$d(\text{\AA}) = \underset{\text{F}}{6.33} - \underset{\text{TF}}{6.15} - \underset{\text{TF}}{3.68} - \underset{\text{M}}{3.46} - \underset{\text{TF}}{2.72} - \underset{\text{f}}{2.06}$$



Ce produit, maintenu sous vide  $P_2O_5$  au voisinage de  $0^\circ C$ , se déshydrate presque totalement.

On observe un changement du diagramme X lorsque la teneur en eau est ramenée en dessous de 7 à 8 p. 100. Le nouveau spectre (n° 6) présente des raies larges et floues.

Mais le produit, même s'il est presque anhydre, fixe à nouveau de l'eau lorsqu'on le maintient en atmosphère humide. En même temps le réseau cristallin est rétabli; on observe en effet un diagramme X à raies fines, identique à celui du sel précipité simplement essoré.

La cryoscopie des sels de potassium obtenus a été effectuée au point eutectique ( $NO_3K$  — eau) suivant le mode opératoire exposé au chapitre premier (p. 74).

Comme dans le cas des sels de sodium, le degré moyen de polymérisation passe de la valeur 2 pour le sel préparé à partir d'acide chauffé 16 heures à  $200^\circ C$  dans le vide à la valeur 12 pour le sel préparé à partir d'acide chauffé 32 heures à  $300^\circ C$  dans le vide.

On est encore en présence de mélanges de métaphosphates dont le degré moyen de polymérisation augmente avec la température de chauffage de l'acide et avec la durée du chauffage à cette température.

Signalons qu'ici (sauf pour les sels préparés à partir de l'acide chauffé à  $300^\circ C$  dans le vide) la précision des mesures cryoscopiques est diminuée par suite de la présence éventuelle dans les sels étudiés d'une quantité notable d'ortho- et de pyrophosphates.

Une étude chromatographique, réalisée grâce aux bons soins de M. Ebel, Sous-Directeur au Collège de France, que je remercie très sincèrement, nous a permis de vérifier le haut degré moyen de polymérisation du produit préparé à partir de l'acide chauffé à  $300^\circ$  dans le vide.

Mais le produit le moins polymérisé ne montre que des traces d'ortho- et de pyrophosphates, une transformation ayant probablement lieu au sein des solvants acides et alcalins servant à l'analyse chromatographique.

Une étude comparée des spectres d'absorption infra-rouge réalisés par M. le Professeur Lecomte montre :

— que le spectre du produit précédent présente une très grande analogie avec celui du sel insoluble de Kurrol;

— que le spectre du produit préparé à partir d'acide chauffé à  $200^\circ$  dans le vide est différent de ceux déjà décrits. On y note les raies suivantes :

( $cm^{-1}$ ) . .	697-756-902-958-1044-1084-1125-1206-1268-1535-1664
Intensité .	tf f F tf TF TF f F F F M

EVOLUTION DES SELS DE POTASSIUM PAR CHAUFFAGE DANS L'AIR ET DANS LE VIDE. — Un intérêt particulier s'attache à l'étude de l'évolutoin du

produit préparé à partir de l'acide chauffé à 300° C dans le vide puisque :

- le rapport  $P_2O_5/K_2O = 1$ ,
- on peut l'obtenir anhydre à froid ; on est donc certain d'avoir ici affaire à un métaphosphate,
- il est très soluble,
- son diagramme de rayons X et son spectre d'absorption infrarouge rappellent ceux du sel insoluble de Kurrol.

Le produit considéré est d'abord totalement déshydraté à froid ; on le chauffe ensuite dans le vide.

Le diagramme X obtenu avec le produit anhydre froid (décrit plus haut) se précise à partir de 270° C.

On aperçoit également entre 270° et 300° un dédoublement des raies de diffraction ; le diagramme ressemble alors de plus en plus (nos 7 et 8) à celui du sel insoluble de Kurrol (n° 9, planche II). Toutefois, les raies demeurent larges et floues.

Si l'on essaie de dissoudre dans l'eau des produits chauffés à 270° C dans le vide des temps variables et si l'on recueille la fraction insoluble par filtration sur creuset de Gooch, on constate que le pourcentage en insoluble augmente avec la durée du chauffage. La transformation du diagramme X décrite ci-dessus a lieu simultanément.

La solubilité de ce métaphosphate semble donc liée très étroitement à l'état du réseau cristallin, de légères modifications de ce dernier suffisant à rendre le sel totalement insoluble.

### CHAPITRE III

#### Déshydratation de $PO_4H_2K$ . Etude des variétés de sel de Kurrol.

##### Déshydratation de $PO_4H_2K$ .

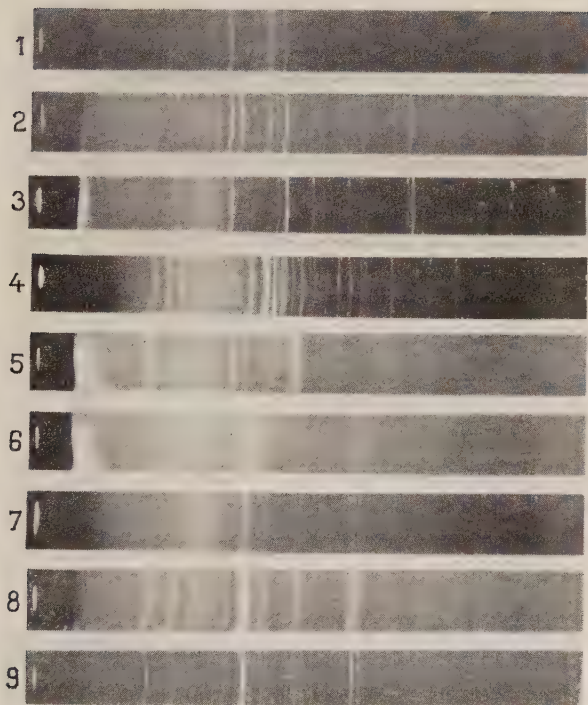
De nombreux auteurs ont étudié la déshydratation de l'orthophosphate monopotassique.

Ainsi que le constate M. Boullé (2), les résultats énoncés sont variables avec les conditions d'expérience. Celui-ci distingue deux cas :

a) Déshydratation sans fusion, qui conduit, à partir de 190° C, au métaphosphate insoluble de Kurrol décrit pour la première fois par Pascal (1).

b) Déshydratation avec fusion, qui ne serait que très partielle, l'eau

Phosphates de potassium.



1. Phosphate préparé à partir de l'acide 200°.
2. Phosphate préparé à partir de l'acide 250°.
3. Orthophosphate monopotassique.
4. Pyrophosphate acide de potassium.
5. Phosphate préparé à partir de l'acide 300°, hydraté.
6. Phosphate préparé à partir de l'acide 300°, anhydre.
7. Phosphate préparé à partir de l'acide 300°, chauffé à 270°.
8. Phosphate préparé à partir de l'acide 300°, chauffé à 300°.
9. Sel de Kurrol.



s'éliminant difficilement de la masse fondue qui a l'aspect d'un verre transparent.

Nous avons repris cette dernière étude afin de préciser l'évolution des produits au cours de la déshydratation.

La fusion de  $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$  commence aux environs de  $250^\circ\text{C}$ ; elle présente les caractères d'une fusion pâteuse.

Nous avons effectué 8 expériences dans lesquelles nous avons chauffé l'orthophosphate monopotassique des temps variables à des températures allant de  $258^\circ$  à  $300^\circ$ .

Le verre obtenu est alors trempé, pesé et mis en solution dans de l'eau glacée.

Une faible fraction reste insoluble lorsque l'orthophosphate a été chauffé suffisamment. Cette fraction correspond au sel de Kurrol.

Voici le détail des expériences :

N° expérience	Tempé- rature ( $^\circ$ )	Durée	Perte p. 100	Existence d'une fraction insol.
1	258	1 h 30 mn	3,56	—
2	»	4 h	5,72	+
3	»	17 »	8,00	+
4	275	3 »	6,58	+
5	280	15 mn	5,41	—
6	285	»	6,67	+
7	»	1 h	7,16	+
8	300	5 mn	7,27	+

Les valeurs données dans le tableau précédent montrent que la déshydratation est d'autant plus avancée que l'orthophosphate a été chauffé à plus haute température, ou bien que le chauffage a été plus prolongé à une température donnée.

Dans tous les cas, la perte de poids est nettement inférieure à celle qui correspond au passage de  $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$  à  $\text{PO}_3\text{K}$  (13,2 p. 100), ce qui explique l'existence d'une fraction de sel insoluble relativement faible.

L'expérience n° 6 a été poursuivie de la façon suivante pour essayer d'identifier les corps restant en solution.

Après extraction de la fraction insoluble, les corps solubles sont précipités, par addition d'alcool à  $95^\circ$  froid (volumes sensiblement égaux de solution et d'alcool), à l'état d'huile qu'on décante.

Cette huile, recueillie, est remise en solution aqueuse au voisinage de  $0^\circ\text{C}$ .

D'une part, nous dosons le  $\text{P}_2\text{O}_5$  total contenu dans cette solution par la méthode classique au phosphomolybdate d'ammonium (après retour à l'orthophosphate par évaporation en milieu  $\text{NO}_3\text{H} - \text{NO}_3\text{NH}_4$ ).



D'autre part, nous utilisons la méthode d'analyse physico-chimique indiquée par René Paris et Jean Robert (35) et fondée sur les mesures de  $pH$ .

De la soude est ajoutée à la solution jusqu'à neutralisation du pyrophosphate acide et de la première acidité de l'orthophosphate. On verse ainsi  $n_1$  cm<sup>3</sup> de soude.

Aussitôt après, on ajoute un léger excès de nitrate d'argent qui a pour effet de substituer l'hydrogène fort de l'acide nitrique au dernier hydrogène faible de l'acide phosphorique.

Si l'on continue à verser de la soude en suivant les variations du  $pH$  de la solution, on obtient avec précision la quantité  $n_2$  cm<sup>3</sup> correspondant à la fin de la neutralisation.

La différence  $(n_2 - n_1)$  permet de déterminer la quantité d'orthophosphate monopotassique.

La valeur  $n_1 - (n_2 - n_1) = 2n_1 - n_2$  détermine celle de pyrophosphate acide.

On trouve que, dans l'expérience considérée, le  $P_2O_5$  se répartit de la façon suivante :

8 p. 100 à l'état d'orthophosphate,  
71 p. 100 à l'état de pyrophosphate,  
21 p. 100 non identifiés.

Cette dernière partie pourrait être un métaphosphate soluble ou bien du triphosphate dont la présence ne peut être mise en évidence au cours de l'étude potentiométrique décrite ci-dessus.

### Etude des variétés de sel de Kurrol.

Le métaphosphate de potassium, insoluble dans l'eau, appelé sel de Kurrol s'obtient par chauffage à  $t < 300^\circ C$  de divers phosphates de potassium :  $PO_4H_2K$ ,  $P_2O_7H_2K_2$ ,  $(PO_3K)_3$ ,  $(PO_3K)_4$ .

Pascal (1) a décrit ce corps et signalé qu'il subit deux transformations réversibles lorsqu'on le chauffe à des températures croissantes jusqu'à son point de fusion ( $838^\circ C$ ).

Boullé (2) reprit cette étude au moyen de l'analyse thermique différentielle et précisa les températures des transformations réversibles :  $460^\circ$  et  $650^\circ C$ .

Les essais d'identification par leurs diagrammes X des nouvelles variétés restèrent sans résultat.

En effet, des trempes même très brutales ne permettent pas de conserver à la température ordinaire les variétés éventuellement stables à haute température.

Les diagrammes X des corps trempés sont tous identiques à celui du sel de Kurrol de basse température.

Nous avons tout d'abord essayé de confirmer l'existence des deux accidents mis en évidence par l'analyse thermique du sel de Kurrol.

L'utilisation d'un dilatomètre différentiel nous permet de comparer l'allongement d'un petit bâtonnet de sel de Kurrol à celui d'une tige métallique à très faible coefficient de dilatation, suivant la technique décrite par Nicol et Dominé-Bergès (39).

Les produits, sous forme de bâtonnets comprimés jusqu'à  $5\,000\text{ kg/cm}^2$ , sont soumis à un premier chauffage jusqu'à  $750^\circ\text{C}$ ; sur la courbe enregistrée, un accident apparaît à  $460^\circ\text{C}$  précédant de peu le début du frittage.

Après refroidissement, un second chauffage est effectué dans des conditions identiques; sur la nouvelle courbe, les deux accidents sont alors visibles à  $460^\circ$  et  $650^\circ$ .

Les deux transformations sont donc confirmées.

Néanmoins, les vitesses des transformations réversibles peuvent être suffisamment élevées pour empêcher l'isolement des variétés de haute température.

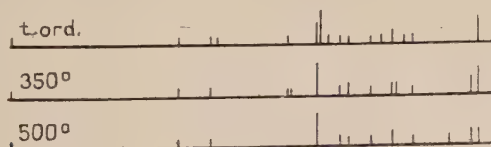
C'est pourquoi nous avons réalisé des diagrammes X de poudres en maintenant le corps étudié à une certaine température pendant tout le temps que nécessite son exposition aux rayons X (rayonnement  $K\alpha$  du cuivre).

Nous avons utilisé à cette fin une chambre spéciale Unicam de 19 cm de diamètre décrite au chapitre premier (p. 77).

La poudre étudiée est contenue dans des tubes de pyrex ou de silice fondue sans qu'il y ait à craindre de réaction, au cours de la pose, entre le métaphosphate et les parois du tube, à condition d'opérer à  $t < 675^\circ\text{C}$ .

Dans ces conditions, le dépouillement des diagrammes X — réalisés à température ambiante et à 300, 400, 500, 600 et  $675^\circ\text{C}$  — ne révèle pas de changements importants de structure, en particulier entre  $500^\circ$ ,  $600^\circ$  et  $675^\circ\text{C}$ .

A  $t < 500^\circ\text{C}$ , les légères différences observées sont schématisées ci-dessous :



Nous pouvons donc confirmer que les diverses variétés de sel de Kurrol signalées ne se distinguent pas par leurs systèmes cristallins et que le diagramme X décrit autrefois par Boullé (2) correspond — aux faibles modifications signalées près — à la seule forme cristalline sous laquelle se présente le métaphosphate jusqu'à son point de fusion.

Les transformations décelées par analyse thermique et dilatométrie peuvent être considérées, d'après les travaux de Jaffray (40), comme du second ordre et attribuées à des variations brusques de constantes physiques.

Par ailleurs, Pascal (1) a observé que certaines solutions salines dissolvent le sel de Kurrol et acquièrent alors une viscosité qui varie avec le traitement thermique auquel le produit a été soumis au préalable.

Pour expliquer un tel résultat, nous avons envisagé une variation possible du degré moyen de polymérisation du métaphosphate par chauffage.

C'est pourquoi de nouvelles déterminations cryoscopiques ont été entreprises.

Nous avons déjà formulé des réserves (p. 63 et 64) au sujet de l'emploi à son point de transition du sulfate de sodium décahydraté (sel de Glauber) (5) dans lequel le sel de Kurrol se dissout légèrement.

En effet, dans le cas de corps polymérisés, la méthode est précise seulement pour les phosphates de sodium parce qu'ils ont un ion commun avec le solvant et que l'abaissement mesuré est dû aux seuls ions  $(\text{PO}_3)_n$ .

De plus, les conditions opératoires peuvent entraîner une transformation du métaphosphate : dépolymérisation, hydrolyse par exemple.

Les essais que nous avons tentés ont montré qu'il en est bien ainsi.

Après dissolution du sel de Kurrol dans le sulfate de sodium décahydraté à 32,3° C et refroidissement, le solide est repris par l'eau glacée ; il n'y a pas de résidu insoluble et l'addition d'alcool à la solution aqueuse provoque la précipitation, sous forme de gouttelettes huileuses, d'un phosphate qu'on ne peut considérer comme identique au métaphosphate initial.

Pour remédier à ces difficultés, nous avons pensé à utiliser :

— soit des mélanges eutectiques tels que  $\text{NO}_3\text{K} - \text{H}_2\text{O}$  (point de fusion :  $-2,9^\circ \text{C}$ ),  $\text{SO}_4\text{K}_2 - \text{H}_2\text{O}$  (p. f. :  $-1,52^\circ \text{C}$ ),

— soit des solvants anhydres tels que  $\text{NO}_3\text{K}$  fondu (p. f. :  $336^\circ \text{C}$ ), vu la stabilité du sel de Kurrol par chauffage.

Dans les deux premiers cas, on n'observe aucune dissolution du sel de Kurrol ; par contre, dans le dernier cas, il est possible de dissoudre du phosphate et de mesurer un abaissement, mais, après expérience, la masse saline refroidie se dissout entièrement dans l'eau glacée et l'addition d'alcool à cette solution entraîne, comme précédemment, la précipitation de gouttelettes huileuses.

De telles transformations ne sont d'ailleurs pas uniques. Nous en verrons un autre exemple au chapitre suivant.

Malgré leur stabilité thermique, les métaphosphates étudiés peuvent pouc être décomposés par les sels hydratés ou anhydres fondus. Il est

donc impossible, dans ces conditions, de déterminer leur degré moyen de polymérisation.

Rappelons qu'au contraire il nous a été possible de déterminer (p. 72 à 74) le degré moyen de polymérisation du sel de Graham (métaphosphate de sodium vitreux) en le dissolvant dans le mélange eutectique ( $\text{SO}_4\text{Na}_2$ , 10  $\text{H}_2\text{O}$  — eau).

Les mesures cryoscopiques nous ont conduits dans ce cas à attribuer à ce sel le degré moyen de polymérisation 40, résultat en accord avec ceux de Karbe et Jander (13) qui effectuèrent des mesures de vitesse de dialyse.

## CHAPITRE IV

### Étude des phosphates de silicium.

L'attaque du verre pyrex par l'acide phosphorique, que nous avons observée (p. 81) au cours de chauffages d'acide orthophosphorique dans des récipients de pyrex à des températures de l'ordre de 200° à 300° C, nous a amenés à étudier d'une façon plus précise l'attaque de la silice par l'acide phosphorique et les composés qui résultent de cette attaque.

Hautefeuille a décrit en 1884 deux composés ( $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$  et  $2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2, 4\text{H}_2\text{O}$ ) provenant de l'action sur la silice de l'acide phosphorique préalablement chauffé à 250° ou 300° C à l'air. Il se dissout dans ces conditions environ 5 p. 100 de silice, puis la solution se trouble et un phosphate de silice précipite. Les analyses faites (après séparation de l'excès d'acide et lavage à l'alcool) conduisent aux formules indiquées ci-dessus (23).

Hüttner (24) prépara le corps  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$  par chauffage, dans un tube de quartz, de silice finement broyée avec un excès d'acide métaphosphorique.

Schwarz (25), partant d'un gel de silice et d'acide phosphorique chauffé à 200° C, obtint un produit de formule  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2, 4\text{H}_2\text{O}$ .

Nous avons reproduit ces expériences en faisant les remarques suivantes :

Si l'on chauffe l'acide plusieurs heures à 250° C avant d'y ajouter 2 à 3 p. 100 de silice, on n'observe pas de dissolution de la silice dans l'acide.

Au contraire, si l'on ajoute la silice à l'acide chauffé seulement à 110° C, on obtient un liquide homogène. L'opération s'effectue d'autant plus facilement que les grains de silice sont plus petits.

Par un chauffage ultérieur à plus haute température, on voit peu

à peu apparaître un précipité au sein de la solution, précipité qu'il est possible de séparer et de laver à l'eau glacée ou à l'alcool.

Les produits obtenus, très bien cristallisés, ont une composition voisine de  $P_2O_5 \cdot SiO_2$ .

Leurs diagrammes X révèlent que l'on est en présence de mélanges, qui évoluent d'ailleurs en fonction de la température et de la durée de chauffe de l'acide.

C'est pourquoi nous avons entrepris une étude systématique des corps préparés à partir de 20 mélanges de solutions de silice colloïdale et d'acide orthophosphorique dans des proportions variables allant de  $P_2O_5/SiO_2 = 0,25$  à  $P_2O_5/SiO_2 = 2,15$ .

La solution de silice colloïdale est obtenue par dialyse, pendant environ 4 semaines, de la liqueur résultant de l'action de l'acide chlorhydrique sur une solution de silicate de sodium.

Après évaporation des mélanges et séchage à  $110^\circ C$  dans des capsules de platine, on obtient des produits gélatineux et hygroscopiques (surtout s'ils sont riches en acide).

Maintenus à cette température, tous les produits ont un diagramme X qui présente, en plus d'un halo montrant l'existence d'une partie amorphe, un certain nombre de raies de diffraction.

Un séchage prolongé à  $200^\circ C$  n'altère pas leur composition et donne des poudres en général anhydres. Leurs diagrammes X sont dépourvus de halo et les raies, plus fines, indiquent la présence d'une substance plus homogène et bien cristallisée.

1) Si l'on part de solutions initiales pour lesquelles le rapport  $P_2O_5/SiO_2 > 1$ , les corps séchés à  $110^\circ C$  sont caractérisés par le diagramme X n° 1, mais se transforment après chauffage à  $180^\circ C$ ; le nouveau diagramme (n° 2) ne change plus lorsqu'on augmente la température (planche III).

On note les raies suivantes :

$$\begin{aligned} \text{N}^\circ 1 : d(\bar{A}) &= 7,12-3,61-3,39-2,41-2,31-2,29-2,20-2,00. \\ \text{Int.} &= \text{TF } f \quad M \quad M \quad f \quad f \quad \text{tf } f \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{N}^\circ 2 : d(\bar{A}) &= 6,52-4,74-3,99-3,86-3,82-3,80-3,70-3,56-3,35-3,25-3,04- \\ \text{Int.} &= f \quad f \quad \text{tf} \quad \text{tf} \quad \text{tf} \quad \text{tf} \quad \text{TF} \quad \text{tf} \quad M \quad M \quad \text{tf} \\ &2,83-2,50-2,39-2,37-2,20-2,13. \\ &f \quad \text{tf} \quad \text{tf} \quad \text{tf} \quad f \quad f \end{aligned}$$

Dans le cas où la composition initiale de la solution est telle que  $P_2O_5/SiO_2 = 2$ , il est possible d'obtenir, avec certaines conditions de préparation, une variété allotropique des composés ci-dessus.

A cette fin, la solution, maintenue dans le vide, est évaporée au bain-marie.

Le résidu d'évaporation obtenu est séché dans le vide à froid puis à  $110^\circ C$ . Le produit, porté alors brusquement à une température



comprise entre 300° et 500°, cristallise sous une forme différente de celles obtenues précédemment.

On obtient le diagramme X n° 3 :

$$\begin{array}{l} \text{N° 3 : } d(\text{\AA}) = 5,78-3,85-3,35-2,91-2,78-2,62-2,35-2,31-2,27-2,15- \\ \text{Int.} = \text{M} \quad \text{TF} \quad \text{F} \quad \text{f} \quad \text{M} \quad \text{tf} \quad \text{f} \quad \text{F} \quad \text{M} \quad \text{f} \\ \quad \quad \quad 2,00-1,95-1,88. \\ \quad \quad \quad \text{f} \quad \text{M} \quad \text{f} \end{array}$$

L'analyse thermogravimétrique de tous ces produits montre toujours vers 600°C une perte de  $\text{P}_2\text{O}_5$  qui correspond au passage à la composition  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$ , vérifiée par analyse (fusion alcaline, insolubilisation de la silice par l'acide chlorhydrique et pesée de  $\text{P}_2\text{O}_5$  à l'état de pyrophosphate de magnésium).

Si le chauffage est effectué dans le vide, la perte a lieu dès 300°. Une nouvelle perte ne s'observe plus ensuite qu'au-dessus de 800°.

Pendant cette décomposition, on ne note pas de modification dans le diagramme X, si ce n'est une légère atténuation des raies de diffraction.

Le composé correspondant à  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2 = 1$  est donc retrouvé. De plus, sont mis en évidence :

- un changement de structure à basse température,
- l'existence de deux variétés allotropiques à plus haute température.

2) Dans le domaine où  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2 < 1$ , on n'observe, à toute température, qu'une seule structure aux rayons X (diagramme n° 4), différente de celles correspondant à la composition  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2 = 1$ .

On note les raies suivantes :

$$\begin{array}{l} \text{N° 4 : } d(\text{\AA}) = 8,08-6,52-5,86-3,99-3,91-3,52-3,35-2,80-2,77-2,55- \\ \text{Int.} = \text{F} \quad \text{M} \quad \text{f} \quad \text{M} \quad \text{M} \quad \text{TF} \quad \text{tf} \quad \text{f} \quad \text{M} \quad \text{tf} \\ \quad \quad \quad 2,51-2,36-2,26-2,20. \\ \quad \quad \quad \text{tf} \quad \text{tf} \quad \text{tf} \quad \text{tf} \end{array}$$

L'analyse chimique ne permet pas de déterminer les composés formés.

En effet, l'attaque de la silice par l'acide phosphorique peut ne pas être complète et, dans ce cas, il n'est pas possible de séparer la fraction combinée en raison de la facile hydrolyse des produits obtenus (une solution de soude à 0,2 p. 100, qui attaque la silice non combinée, provoque une hydrolyse de la fraction combinée).

D'autre part, la volatilisation de l'acide phosphorique par chauffage dans l'air ou dans le vide est retardée par la présence de silice, comme l'a déjà indiqué Hutter (41).

Pour fixer le rapport  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  correspondant au nouveau phosphate de silicium, nous avons utilisé une méthode d'analyse stœchiométrique

fondée sur l'emploi des diagrammes X de poudres réalisés avec un étalon interne.

Les produits étudiés sont préparés à partir de douze mélanges d'acide phosphorique et de silice colloïdale de compositions comprises entre  $P_2O_5/SiO_2 = 0,25$  et  $P_2O_5/SiO_2 = 1$ .

Après évaporation en capsules de platine et séchage à  $200^\circ C$  jusqu'à poids constant, les poudres obtenues sont portées brusquement à  $900^\circ C$  dans un creuset d'or, puis maintenues à cette température pendant une heure exactement.

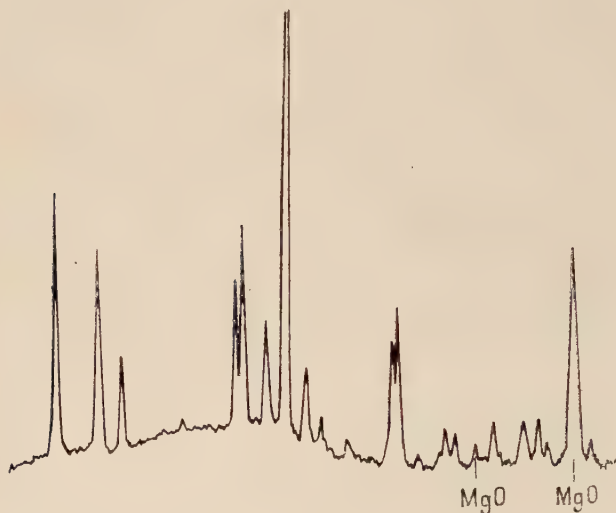


Fig. 9. — Enregistrement microphotométrique du diagramme n° 8.

De cette façon, la composition initiale ne varie sensiblement pas (perte de poids toujours inférieure à 3 p. 100) et on peut espérer une formation plus complète du composé éventuel. Le diagramme X est d'ailleurs beaucoup plus net.

La méthode a été appliquée en employant comme étalon interne la magnésie calcinée à haute température, que l'on mélange soigneusement à raison de 20 p. 100 au produit étudié, après tamisage de chacun d'eux au tamis 300.

Les diagrammes X sont réalisés avec un monochromateur à cristal courbé séparant la raie  $K\alpha$  du cuivre, puis dépouillés à l'aide d'un microphotomètre enregistreur.

L'intensité de chacune des raies est rapportée à celle des raies de la magnésie.

Phosphates de silicium.



1. Orthophosphate monoacide.
2. } Pyrophosphate neutre.
3. }
4. Orthophosphate neutre.



Les valeurs numériques sont indiquées dans le tableau ci-dessous. On a reproduit, à titre d'exemple, l'enregistrement microphotométrique du diagramme correspondant au produit n° 8 (fig. 9).

	$\frac{P_2O_5}{SiO_2}$	Intensités relatives des raies de diffraction									
1	0,25	33	25	17	17	27	55				
2	0,30	69	48	25	35	49	112	13	32	40	
3	0,35	83	60	29	47	66	∞	14	36	54	
4	0,40	87	64	29	50	70	∞	18	37	53	
5	0,45	105	73	33	57	76	∞	20	43	59	
6	0,55	108	79	42	60	80	∞	21	48	64	
7	0,60	112	85	42	63	86	∞	25	51	68	
8	0,65	119	94	42	68	94	50	∞	32	55	73
9	0,70	97	81	33	53	75	81	∞	36	45	62
10	0,75	76	70	25	16	41	60	123	∞	41	49
11	0,85	52	64	23	20	34	46	∞	109	54	58
12	0,95	16	51	11	28	25	∞	35	71	80	17

Dans ces conditions, on observe un maximum de l'intensité relative des raies pour le rapport  $P_2O_5/SiO_2 = 0,66$  caractérisant un nouveau phosphate de silicium dont le diagramme X est indiqué ci-dessus (n° 4).

Notons que la poudre blanche, isolée de l'acide phosphorique après chauffage de ce dernier dans un récipient de pyrex, a un diagramme X correspondant à celui de ce composé n° 4.



**Identification des produits obtenus.** — La détermination des composés ayant été faite, il reste à les identifier.

Hautefeuille (23) considérait les produits qu'il avait isolés comme des phosphates de silice. Il écrivait en conséquence leurs formules sous la forme :  $P_2O_5 \cdot SiO_2$  ou  $2P_2O_5 \cdot SiO_2$ .

L'ensemble de nos observations nous a conduits à considérer ces corps comme de véritables phosphates de *silicium*.

Cette hypothèse a été vérifiée grâce à l'identification des phosphates d'argent obtenus lors de l'attaque des produits par le nitrate d'argent fondu (point de fusion :  $208^\circ C$ ) ou en poudre fine, suivant des modes opératoires mis au point avec les ortho- et pyrophosphates de sodium.

**Attaque par le nitrate d'argent fondu.** — On attaque par un excès de nitrate d'argent un poids connu du corps, par exemple  $P_2O_7 \cdot Na_4$ .

Le mélange est maintenu quelques heures à  $230^\circ C$ , jusqu'à cessation de dégagement de vapeurs nitreuses.

Dans ces conditions, la réaction est presque totale et le nitrate d'argent ne subit pas de décomposition.

Après refroidissement, la masse est reprise par l'eau pour éliminer le nitrate d'argent en excès et éventuellement le pyrophosphate non attaqué.

La fraction insoluble est identifiée par son diagramme X, qui est celui de  $P_2O_7Ag_4$ , et par son analyse chimique.

Après dissolution dans l'acide nitrique dilué et précipitation de l'argent à l'état de  $ClAg$ , l'acide phosphorique est dosé sous forme de phosphomolybdate d'ammonium.

On trouve ainsi un rapport  $P_2O_5/Ag_2O = 0,5$ , qui caractérise le pyrophosphate neutre.

Dans le cas des composés étudiés ( $P_2O_5 - SiO_2$ ), le même mode opératoire doit être appliqué avec certaines précautions.

Tout d'abord, nous avons vérifié que la silice ne réagit pas, à la température de l'expérience, pour donner du silicate d'argent insoluble.

Ensuite, la facilité d'attaque des produits par le nitrate d'argent fondu dépend de leur température de préparation.

Aussi, après reprise par l'eau, peut-il rester dans la partie insoluble, outre le phosphate d'argent cristallisé et la silice amorphe, du produit initial non attaqué.

L'identification par les rayons X du phosphate d'argent formé, constituant principal du mélange, demeure toujours facile, mais son analyse est entachée d'erreur.

En effet, la reprise de ce mélange par l'acide nitrique dilué provoque, outre la dissolution du phosphate d'argent, l'hydrolyse de la fraction inaltérée du composé étudié. De ses deux constituants,  $SiO_2$  reste insoluble tant que  $P_2O_5$  passe en solution à l'état d'acide phosphorique.

La valeur du rapport  $P_2O_5/Ag_2O$  se trouve alors faussée par la présence de cet excès de  $P_2O_5$  qu'il est possible de calculer

Représentons momentanément le composé étudié par la formule  $xP_2O_5, ySiO_2$ . Après attaque, on devrait recueillir un précipité :  $xP_2O_5, nxAg_2O + ySiO_2$ , dont le poids est celui du produit de départ augmenté de  $nxAg_2O$  ( $n$  prenant les valeurs 2 ou 3 suivant la nature du phosphate d'argent formé).

De la différence entre l'augmentation de poids attendue ( $nxAg_2O$ ) et celle effectivement constatée on déduit la quantité de produit initial qui n'a pas réagi.

Le poids de  $P_2O_5$  correspondant ne doit pas intervenir dans le calcul du rapport  $P_2O_5/Ag_2O$ .

Ce mode opératoire a été appliqué aux composés anhydres déjà mis en évidence (caractérisés par les diagrammes X nos 2 et 4 déjà décrits) ainsi qu'au composé caractérisé par le diagramme X n° 3, après qu'il ait été chauffé à 300° C dans le vide pour le débarrasser de l'excès d'acide phosphorique retenu lors de sa préparation.

Nous avons vu (p. 95) que, dans de telles conditions, le produit final a une composition correspondant à  $P_2O_5/SiO_2 = 1$ .

Par réaction avec le nitrate d'argent fondu suivant la méthode décrite ci-dessus, nous obtenons des précipités argentiques pour lesquels les rapports  $P_2O_5/Ag_2O$  sont respectivement égaux à 0,33 (produit n° 4) et 0,5 (produits nos 2 et 3) tandis que les diagrammes X sont identiques respectivement à ceux de  $PO_4Ag_3$  ( $P_2O_5/Ag_2O = 0,33$ ) et de  $P_2O_7Ag_4$  ( $P_2O_5/Ag_2O = 0,5$ ).

Dans ces conditions, nous pensons qu'il convient de considérer les composés étudiés comme des phosphates de silicium de formules :

$(PO_4)_4Si_3$ , orthophosphate neutre : produit n° 4 :

$$(2P_2O_5 \cdot 3SiO_2 - P_2O_5/SiO_2 = 0,66).$$

$P_2O_7Si$ , pyrophosphate neutre : produits nos 2 et 3 (2 var.) :

$$(P_2O_5 \cdot SiO_2 - P_2O_5/SiO_2 = 1).$$

**Attaque par le nitrate d'argent en poudre.** — Le composé correspondant au rapport  $P_2O_5/SiO_2 = 1$  mais stable seulement au-dessous de 180° C — forme cristalline 1 — ne pouvait être étudié de la même manière sans se transformer, ainsi que nous l'avons dit, en la forme cristalline 2 que nous considérons maintenant comme un pyrophosphate neutre  $P_2O_7Si$ . Mais il n'était pas exclu d'envisager qu'il s'agissait d'un orthophosphate monoacide  $(PO_4H)_2Si$  donnant par chauffage le pyrophosphate neutre identifié.

Cette transformation ne peut être suivie par pesées, car, dans les conditions de préparation ( $t < 180^\circ$ ), l'acide phosphorique et la silice

peuvent ne pas être totalement combinés et le produit retient des quantités d'eau variables.

Nous avons donc essayé d'effectuer une réaction avec le nitrate d'argent en poudre.

En effet, si l'on fait un mélange intime, dans un mortier, d'orthophosphate de sodium  $\text{PO}_4\text{HNa}_2$  et de nitrate d'argent  $\text{NO}_3\text{Ag}$ , on observe immédiatement, à température ordinaire, une forte coloration jaune qui déce la présence d'orthophosphate d'argent.

Après passage à l'étuve à  $110^\circ\text{C}$ , la réaction est très avancée et le diagramme X est alors celui de l'orthophosphate d'argent.

L'expérience peut être reproduite avec l'orthophosphate  $\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na}$  qui, contrairement à ce que l'on pourrait penser, est plus difficilement attaqué (cette particularité est probablement due à la différence d'état physique des grains de  $\text{PO}_4\text{HNa}_2$  et de  $\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na}$ ).

Néanmoins, on observe encore ici, après attaque, le diagramme X de l'orthophosphate d'argent.

Si l'on effectue maintenant l'essai avec le phosphate de silicium qui se présente sous la forme cristalline 1, il y a réaction et l'on obtient le diagramme de l'orthophosphate d'argent pur.

Un lavage préalable à l'alcool du phosphate de silicium, lavage destiné à enlever l'excès d'acide éventuellement non combiné, ne modifie pas le résultat final.

Par conséquent, c'est bien le phosphate de silicium qui réagit et donne naissance à l'orthophosphate d'argent.

L'hypothèse que nous avons faite est donc confirmée : la variété n° 1 de basse température doit être considérée comme l'orthophosphate monoacide  $(\text{PO}_4\text{H})_2\text{Si}$ .

Ce dernier se transforme normalement par chauffage en pyrophosphate neutre.

**Propriétés des produits obtenus.** — Les divers composés anhydres étudiés fondent entre  $1000^\circ$  et  $1100^\circ\text{C}$  en donnant naissance à des verres dont l'indice de réfraction est voisin de 1,5.

Simultanément, ils perdent la majeure partie de leur acide phosphorique.

On peut également extraire la quasi-totalité de l'acide en chauffant les produits à  $900^\circ\text{C}$  dans le vide.

Leur analyse thermique jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$  ne révèle pas de transformation allotropique.

L'hydrolyse de tous ces composés est facile : nous avons vu qu'une solution de soude à 0,2 p. 100 suffit à les attaquer. Ils ne semblent pas résister davantage aux acides dilués.

Ils sont réduits à  $700^\circ\text{C}$  par l'hydrogène au voisinage de la pression atmosphérique, la réduction devenant rapide à  $750^\circ\text{C}$ . La silice peut retenir un peu du phosphore formé lors de la réaction.

Dés recherches sont actuellement en cours pour essayer d'isoler les produits homologues correspondant au rapport  $P_2O_5/SiO_2 = 2$  : orthophosphate diacide, pyrophosphate acide et métaphosphate. Jusqu'à présent elles n'ont pu aboutir à des résultats certains.

De nombreuses difficultés se présentent d'ailleurs dans ce domaine plus riche en acide :

— les produits obtenus à basse température sont, comme nous l'avons déjà vu, gélatineux et très hygroscopiques. Leur hydrolyse est, de ce fait, rendue beaucoup plus facile,

— par chauffage, dans l'air ou dans le vide, on observe très rapidement une volatilisation importante d'acide. Si l'on utilise de la silice pulvérulente, on risque alors une attaque incomplète. D'autre part, la présence d'un gros excès d'acide semble modifier l'allure des réseaux cristallins obtenus,

— enfin, l'un des modes d'identification qui nous ont servi à identifier les ortho- et pyrophosphates neutres (attaque par le nitrate d'argent fondu) ne semble plus donner de résultat correct dans le cas des métaphosphates.

En effet, si du trimétaphosphate d'argent anhydre — corps bien défini, stable, caractérisé par son diagramme X — est ajouté à du nitrate d'argent fondu (point de fusion :  $208,6^\circ C$ ) (1), il y a réaction avec dégagement de vapeurs nitreuses.

Après refroidissement, le mélange est dissous dans l'eau sauf un résidu de pyrophosphate d'argent  $P_2O_7Ag_4$  (facile à identifier par son diagramme X) au lieu du trimétaphosphate d'argent attendu.

Le trimétaphosphate d'argent n'est donc pas stable en présence de nitrate d'argent fondu.

## CONCLUSION

L'ensemble des résultats que nous venons d'exposer peut se résumer comme suit :

**PHOSPHATES ALCALINS.** — Nous avons montré qu'il était possible de chauffer de l'acide phosphorique jusqu'à volatilisation sans apparition de corps insoluble, à condition d'opérer dans des nacelles d'or ou de platine.

Si l'acide est maintenu dans le vide, il se déshydrate rapidement à basse température. En particulier, après avoir étudié l'influence de la température et de la durée du chauffage, nous avons obtenu en quelques heures à  $300^\circ C$  un acide ayant la composition de l'acide métaphosphorique.

---

(1) Le nitrate d'argent maintenu plusieurs heures à  $220^\circ$  ne subit pas de décomposition. Aucune perte de poids n'est observée.

Les divers acides formés, neutralisés à 0° C par la soude ou la potasse, donnent naissance à des huiles (exceptionnellement des poudres) qui sont séchées dans le vide.

L'étude de ces sels (par diffraction des rayons X, absorption infra-rouge, chromatographie de partage sur papier et cryoscopie différentielle dans des mélanges eutectiques <sup>(1)</sup>) nous a permis d'obtenir les résultats suivants :

*Sodium.* — Un métaphosphate de sodium fortement polymérisé (degré moyen de polymérisation égal à 15) se dépolymérise par chauffage à 200° dans le vide et conduit directement au trimétaphosphate.

Par contre, les difficultés rencontrées dans cette étude (obtention de mélanges d'acides, séchage difficile des huiles, hydrolyse des produits formés) ne nous permettent pas d'affirmer l'existence d'un dimétaphosphate de sodium signalé par certains auteurs :

— ou bien le produit que nous avons obtenu est un dimétaphosphate. Le réseau cristallin serait alors très voisin de celui du pyrophosphate acide de sodium ;

— ou bien nous avons affaire à un pyrophosphate acide dont la stabilité serait supérieure à celle du pyrophosphate préparé par déshydratation de l'orthophosphate monosodique.

*Potassium.* — Un métaphosphate de potassium fortement polymérisé (degré moyen de polymérisation égal à 12) présente à froid deux formes cristallines suivant qu'il est hydraté ou anhydre. Le diagramme X et le spectre d'absorption infra-rouge de la forme anhydre rappellent ceux du sel insoluble de Kurrol, mais le produit est très soluble dans l'eau. Si on le chauffe à 270° dans le vide, il se transforme peu à peu en sel insoluble de Kurrol.

Nous avons également étudié les verres provenant de la fusion de l'orthophosphate monopotassique : ils renferment une fraction insoluble de sel de Kurrol ; la fraction soluble contient de l'orthophosphate monopotassique, du pyrophosphate acide et une partie non identifiée par les mesures potentiométriques, qui pourrait être du triphosphate ou un métaphosphate soluble.

Les diverses variétés de sel de Kurrol déjà signalées ne se distinguent pas par leurs systèmes cristallins (sauf quelques légères différences observées à  $t < 500^\circ$ ).

Les mesures cryoscopiques effectuées par certains auteurs au point de transition du sel de Glauber n'ont aucune valeur dans le cas du sel de Kurrol. Mais nous avons pu déterminer, en utilisant le mélange

---

(1) Lorsque les corps sont fortement polymérisés, la précision des mesures cryoscopiques exige qu'on utilise des mélanges eutectiques où le cation est commun au solvant et au sel étudié.



eutectique ( $\text{SO}_4\text{Na}_2$ , 10  $\text{H}_2\text{O}$  — eau), le degré moyen de polymérisation du sel de Graham qui est égal à 40.

PHOSPHATES DE SILICIUM. — Nous avons retrouvé le produit  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$  décrit par Hautefeuille et avons montré (attaque par le nitrate d'argent fondu qui conduit au pyrophosphate d'argent) qu'il fallait le considérer comme un pyrophosphate neutre de silicium.

L'évaporation de mélanges de solutions d'acide phosphorique et de silice colloïdale nous a permis de préparer des poudres de composition variable, qui furent calcinées à  $900^\circ$ . Grâce à une étude quantitative de leurs diagrammes X réalisés avec un étalon interne, nous avons pu mettre en évidence un nouveau corps que nous devons considérer comme l'orthophosphate neutre de silicium.

L'orthophosphate monoacide a également été préparé à basse température et caractérisé par une réaction à l'état solide avec le nitrate d'argent en poudre.

Enfin, une variété allotropique de pyrophosphate neutre de silicium a été obtenue dans certaines conditions de préparation.

Les diagrammes X de tous ces composés ont été décrits.

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) PASCAL. — *Bull. Soc. Chim.*, 1923, **33**, 1611 et 1924, **35**, 1119-1132.
- (2) BOULLÉ. — *Thèse Paris*, 1941.
- (3) PARTRIDGE, HICKS et SMITH. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, **63**, n° 1, 454.
- (4) RÉCHID. — *C. R.*, 1933, **196**, 860; *Thèse Paris*, 1933.  
PASCAL et RÉCHID. — *C. R.*, 1933, **196**, 828.
- (5) BONNEMAN-BÉMIA. — *Thèse Paris*, 1941.
- (6) KANTZER-LAFORGUE. — *Thèse Paris*, 1949.
- (7) STELLING et FRANG. — *Svensk. Kem.*, 1941, **53**, 290.
- (8) TEICHERT et RINMAN. — *Acta Chem. Scand.*, 1948, **2**, n° 3, 225; 1948, **3**, n° 1, 72.
- (9) C. W. DAVIES et C. B. MONK. — *J. Chem. Soc.*, 1949, **94**, n° 1, 413.
- (10) THILO. — *Angew. Chem.*, 1951, **63**, n° 21, 508.
- (11) THILO et SEEMANN. — *Z. Anorg. Chem.*, 1951, **267**, nos 1-3, 65.
- (12) THILO et RÄTZ. — *Z. Anorg. Chem.*, 1949, **258**, 33 et 1949, **260**, 255.
- (13) VAN WAZER et HOLST. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, n° 1, 639.
- (14) QUIMBY. — *Chem. Rev.*, 1947, **40**, 141.
- (15) KARBE et JANDER. — *Kolloid Beih.*, 1942, **54**, nos 1-4, 1-146.
- (16) YOST et RUSSELL. — *System. Inorg. Chem.*, Prentice-Hall, 1944.
- (17) GRAHAM. — *Pogg. Ann.*, 1834, **32**, 61.
- (18) LAMM. — *Arkiv. Kemi, Min. Geol.*, 1944, **17 A**, n° 25.
- (19) SAINI. — *Chim. Ind. Fr.*, 1950, **64**, n° 3 bis, 83.
- (20) SAMUELSON. — *Svensk. Kem.*, 1944, **56**, 343 et 1949, **61**, 76.

- (21) TRAVERS et CHU. — *C. R.*, 1934, **198**, 2100-2169.
  - (22) THILO. — *Angew. Chem.*, 1952, **64**, n° 18, 510.
  - (23) HAUTEFEUILLE. — *C. R.*, 1883, **96**, 1052 et 1884, **99**, 789.
  - (24) HÜTTNER. — *Z. Anorg. Chem.*, 1908, **59**, 216.
  - (25) SCHWARZ. — *Z. Anorg. Chem.*, 1928, **176**, 236.
  - (26) LÖWENHERZ. — *Z. Physik. Chem.*, 1895, **18**, 90.
  - (27) KURROL. — *Journ. f. Prakt. Chem.*, 1892, **45**, 467.
  - (28) PIERRET. — *Bull. Soc. Chim.*, 1926, **39**, 590.
  - (29) DARMOIS, DOUCET et ROLIN. — *Bull. Soc. Chim.*, 1949, nos 1-2, 68.
  - (30) LANGE. — *Z. für Physik. Chem.*, 1934, **168 A**, 147.
  - (31) MULLER. — *Ann. de Ch.*, 1937, **8**, 143.
  - (32) KNORRE. — *Z. Anorg. Chem.*, 1900, **24**, 369.
  - (33) EBEL. — *C. R.*, 1952, **234**, 732.  
EBEL et VOLMAR. — *C. R.*, 1951, **233**, 415.
  - (34) R. N. BELL. — *Ind. Eng. Chem.*, 1948, **40**, 1464.
  - (35) PARIS et ROBERT. — *C. R.*, 1946, **223**, 1135.
  - (36) E. CHERBULIEZ et J. P. LEBER. — *Helv. Chim. Acta*, 1950, **33**, 2264 et 1952, **35**, 644.
  - (37) BOULLÉ et JARY. — *C. R.*, 1953, **237**, 258.
  - (38) WIESLER. — *Z. Anorg. Chem.*, 1901, **28**, 177.
  - (39) NICOL et DOMINÉ-BERGÈS. — *C. R.*, 1953, **236**, 1021.
  - (40) JAFFRAY. — *Ann. Physique*, 1948 [12], **3**, 6.
  - (41) HUTTER. — *Thèse Paris*, 1950.
-

# RECHERCHES SUR LES $\varepsilon$ -GLYCOLS DIACÉTYLÉNIQUES CONJUGUÉS SYMÉTRIQUES (\*)

Par LÉON AUDIER

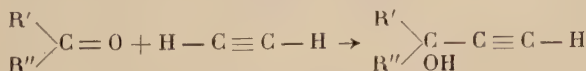
## INTRODUCTION

L'étude des alcools acétyléniques s'est révélée d'une grande importance tant sur le plan théorique que sur le plan pratique.

Cette importance se trouve accrue quand le corps peut facilement être préparé, en particulier quand on peut l'obtenir directement à partir de l'acétylène, par condensation de ce carbure avec les aldéhydes et les cétones.

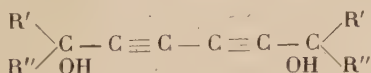
La condensation des composés carboxylés avec l'acétylène a été largement utilisée pour la préparation des glycols acétyléniques et il est avantageux, au laboratoire et pour obtenir les glycols, d'utiliser les composés organo-magnésiens.

Mais si l'on veut obtenir le mono-alcool il est préférable d'opérer la condensation par action de la potasse sur l'acétylène en présence de certains solvants anhydres ou de faire agir l'acétylène sur une solution de sodium dans l'ammoniaque liquide.



On obtient alors un alcool acétylénique vrai :

Celui-ci peut facilement se doubler, en particulier par oxydation de son dérivé cuivreux, pour donner un glycol diacétylénique conjugué dans lequel les deux fonctions alcooliques sont en position  $\varepsilon$  :



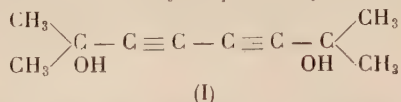
Je me suis proposé l'étude de certaines propriétés de l'un de ces glycols : celui où  $\text{R}' = \text{R}'' = \text{CH}_3$ .

---

(\*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le 23 novembre 1956.

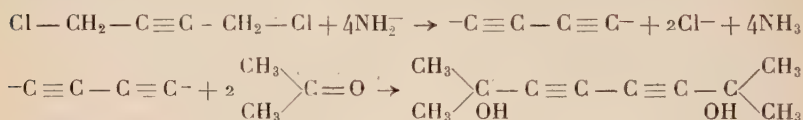
La préparation de ce glycol est déjà connue :

On peut utiliser la méthode générale qui vient d'être exposée en condensant l'acétone et l'acétylène, soit en présence de la potasse anhydre pulvérisée dans le méthylal ou l'éther <sup>(1)</sup>, soit par le sodium dans l'ammoniaque liquide <sup>(2)</sup>. Le méthylbutynol ainsi obtenu est doublé (Zal'Kind et Aizikovitch) <sup>(3)</sup> par oxydation de son dérivé cuivreux ; et on obtient le diméthyl-2,7 octadiyne-3,5 diol-2,7 :



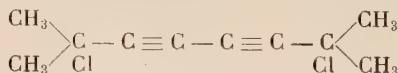
Ce glycol a également été obtenu par condensation de l'acétone et du diacétylène <sup>(4)</sup>.

Armitage, Jones et Whiting l'ont obtenu en appliquant leur méthode générale de préparation des diacétyléniques conjugués par le dichloro-1,4 butyne <sup>(5)</sup>, en faisant réagir ce corps sur l'acétone en présence d'amidure de sodium dans l'ammoniaque liquide, réaction qu'ils expriment de la façon suivante :

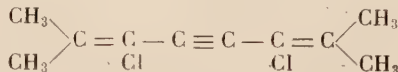


Enfin Lebedeva a constaté la formation de ce glycol au cours de la réduction électrolytique du méthylbutynol <sup>(6)</sup>.

Peu de travaux ont été effectués sur ce corps : Gversiteli et Tskhadadze <sup>(7)</sup> ont étudié l'action de l'acide chlorhydrique concentré. Ils ont obtenu deux dérivés dichlorés, l'un stable de formule :



l'autre se polymérisant facilement et ayant pour formule :



<sup>(1)</sup> FAVORSKY, *Chem. Zentr.*, 1934, **2**, 2488.

<sup>(2)</sup> K. N. CAMPBELL, B. K. CAMPBELL et L. T. EBY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 2882.

<sup>(3)</sup> Y. S. ZAL'KIND et M. A. AIZIKOVICH, *J. Gen. Chem. U.R.S.S.*, 1937, **7**, 227 ; *Chem. Abstr.*, 1937, **31**, 4283.

<sup>(4)</sup> W. CHODRIEWICZ, P. CADIOT et A. WILLEMART, *C. R.*, 1954, **239**, 885.

<sup>(5)</sup> J. B. ARMITAGE, E. H. R. JONES et M. C. WHITING, *J. Chem. Soc.*, 1951, **44**, 1952, 1993.

<sup>(6)</sup> A. I. LEBEDEVA, *C. R. Acad. Sc. U.R.S.S.*, 1944, **42**, 70 ; *Chem. Abstr.*, 1945, **39**, 4287.

<sup>(7)</sup> I. M. GVERSITELI et G. V. TSKHADADZE, *J. Gen. Chem. U.R.S.S.*, 1949, **19**, 1315 ; *Chem. Abstr.*, 1950, **44**, 1022.

Zal'Kind et Melteva ont montré que l'action du brome était très complexe et conduisait généralement à des mélanges indistillables desquels ils n'ont pu isoler avec certitude des composés définis <sup>(8)</sup>.

Enfin certains travaux ont également été effectués sur l'hydrogénation de ce glycol soit catalytiquement <sup>(3)</sup> <sup>(9)</sup>, soit par voie électrolytique <sup>(6)</sup> <sup>(10)</sup>. Je donne dans la deuxième partie de ce travail un bref exposé des résultats obtenus dans ce domaine.

J'ai repris l'étude de ce glycol et je me suis limité à l'étude de quelques propriétés des fonctions alcooliques ou acétyléniques.

Dans la première partie j'ai étudié l'hydratation. Cette réaction ne m'a pas donné la dicétone attendue, mais j'ai obtenu un corps isomère du corps initial dans lequel les fonctions alcooliques ont disparu. J'ai établi que le corps obtenu possédait un noyau tétrahydrofuro-furanique et j'ai étudié quelques-unes de ses propriétés.

L'étude de l'hydrogénation constitue la deuxième partie. L'emploi de catalyseurs sélectifs m'a permis d'arrêter l'hydrogénation à différents stades intermédiaires et de préparer ainsi des glycols éthyléniques ou diéthyléniques. J'ai obtenu des mélanges d'isomères stéréochimiques que je me suis efforcé de séparer.

Enfin, dans la dernière partie, j'ai étudié la déshydratation des glycols obtenus par hydrogénation. La déshydratation totale m'a fourni des polyènes ; j'ai pu, d'autre part, réaliser une semi-déshydratation et j'ai obtenu des alcools mono ou di-éthyléniques qui, avec leur chaîne en  $C_8$  et leurs deux groupements méthyl en 2 et 7 sont très voisins des alcools pseudo-terpéniques et sont, comme eux, odorants.

## PREMIÈRE PARTIE

J'ai effectué l'hydratation du diméthyl-2,7 octadiyne-3,5 diol-2,7 par l'emploi classique d'une solution sulfurique de sulfate de mercure.

J'ai obtenu :

- 1° Un liquide jaune bouillant à 58° sous 15 mm (Rdt = 7 p. 100).
- 2° Une fraction principale passant à 114°-115° sous 15 mm (Rdt = 50 p. 100).
- 3° Des produits de queue, visqueux, passant à des températures variables (Rdt = 15 p. 100).
- 4° Des produits indistillables (25 p. 100).

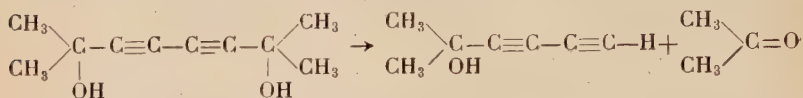
(<sup>8</sup>) Y. S. ZAL'KIND et N. M. MELTEVA, *J. Gen. Chem. U.R.S.S.*, 1948, **18**, 990 ; *Chem. Abstr.*, 1949, **43**, 1530.

(<sup>9</sup>) Y. S. ZAL'KIND et L. F. CHELPANOVA, *J. Gen. Chem.*, 1951, **21**, 1173 ; *Chem. Abstr.*, 1952, **46**, 1969.

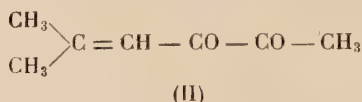
(<sup>10</sup>) A. I. LEBEDEVY, *J. Gen. Chem. U.R.S.S.*, 1951, **21**, 1825 ; *Chem. Abstr.*, 1952, **46**, 3427.



I. La fraction de tête est un liquide jaune à odeur pénétrante de formule  $C_7H_{10}O_2$ . — La présence de ce corps, provenant visiblement de la dégradation du glycol en  $C_{10}$ , s'explique par la propriété de celui-ci, signalée par Zal'Kind et Aizikovich <sup>(11)</sup>, de se dissocier sous l'action de divers corps suivant le mécanisme inverse de la condensation de l'acétone sur un acétylénique :



L'alcool diacétylénique ainsi formé s'hydraterait sous l'influence du réactif mercurique pour donner le produit en  $C_7$  obtenu, auquel les faits suivants permettent d'attribuer la formule :



1° Le spectre d'absorption présente deux maxima dans l'ultra-violet à 260 m $\mu$  ( $\epsilon = 5\,920$ ) et à 432 m $\mu$  ( $\epsilon = 21$ ). Ces maxima pourraient être caractéristiques du chromophore :



Très peu d'exemples d'un tel chromophore sont connus ; on peut citer le cas de l'acétylflavogénine, où le même chromophore, dans un cycle, donnerait un maximum à 267-269 m $\mu$  ( $\epsilon = 3\,700$ ) et à 440 m $\mu$  ( $\epsilon = 27$ ) <sup>(12)</sup> [cf. aussi la norfriedélènedione, comportant le même chromophore dans un cycle à 5 chaînons ( $\lambda = 280$  m $\mu$  ;  $\epsilon = 11\,000$ ) <sup>(13)</sup>].

2° Le spectre infra-rouge présente deux raies de même intensité respectivement à 1 713  $\text{cm}^{-1}$  et 1 678  $\text{cm}^{-1}$  qu'on peut attribuer aux deux fonctions cétoniques conjuguées et une raie plus intense à 1 611  $\text{cm}^{-1}$  attribuable à la liaison éthylnique dont la fréquence se trouve abaissée par l'effet de la conjugaison.

3° L'indice d'acétyle est nul.

4° Une molécule d'hydroxylamine se fixe rapidement et une seconde beaucoup plus lentement (plus de trois semaines).

5° La dinitro-2,4 phénylhydrazine donne une mono-dinitro-2,4 phénylhydrazone orangée. F : 153°.

6° Les réactifs des aldéhydes sont sans action et l'ozonolyse donne de l'acétone et pas d'aldéhyde formique.

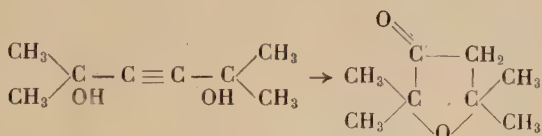
<sup>(11)</sup> Y. S. ZAL'KIND et M. A. AIZIKOVICH, *J. Gen. Chem.*, 1939, 9, 961 ; *Chem. Abstr.*, 1939, 33, 8569.

<sup>(12)</sup> H. HEDEGUS, C. TAMM et T. REICHSTEIN, *Helv. Chim. Acta*, 1955, 38, 98.

<sup>(13)</sup> L. RUZICKÁ, O. JEGER et P. RINGNES, *Helv. Chim. Acta*, 1944, 27, 972.

II, La fraction principale est un liquide légèrement jaune de formule  $C_{10}H_{14}O_2$ . — Sa composition brute est donc identique à celle du glycol initial.

L'effet du sulfate mercurique a conduit à une simple isomérisation et ce résultat est à rapprocher de celui signalé par G. Dupont dans le cas de la pinacone acétylénique que le réactif mercurique isomérisé en céto-tétrahydrofurane <sup>(14)</sup> :



Nous avons, en effet, affaire ici à une isomérisation du même ordre :

1° Le spectre Raman montre que les liaisons acétyléniques ont disparu. Par contre, deux bandes sont apparues, l'une assez forte à  $1\,632\text{--}1\,654\text{ cm}^{-1}$ , l'autre moyenne entre  $1\,542$  et  $1\,573\text{ cm}^{-1}$ .

Le spectre ultra-violet présente deux maxima à  $240\text{ m}\mu$  ( $\varepsilon = 6\,900$ ) et à  $303\text{ m}\mu$  ( $\varepsilon = 14\,820$ ).

2° Les deux fonctions alcooliques ont disparu (indice d'acétyle nul et faible absorption présentée par le spectre infra-rouge dans la région de  $3\text{ }\mu$ ). D'autre part, une ozonolyse ne fournit ni acétone, ni aldéhyde formique, ce qui exclut la déshydratation avec formation de doubles liaisons.

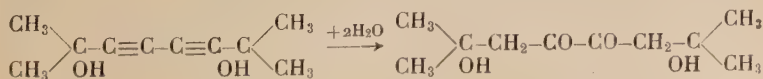
3° Des fonctions éther-oxyde sont présentes car l'acide ferrocyanhydrique donne un abondant précipité gélatineux.

4° L'absence des dérivés caractéristiques des fonctions cétoniques rend très probable l'absence de ces fonctions.

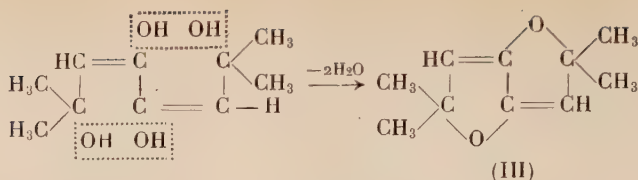
5° Par contre, la présence de doubles liaisons est montrée par la facilité d'oxydation à l'aide du permanganate de potassium et l'absorption d'hydrogène en présence de palladium ou de platine.

L'hypothèse la plus logique qui se présente ici est d'admettre qu'une molécule d'eau s'est fixée sur chacune des liaisons acétyléniques avec formation d'un glycol-dicétone. Celui-ci perdrait ensuite deux molécules d'eau qui se formeraient aux dépens des groupements OH des fonctions alcooliques et des formes énoliques des cétones.

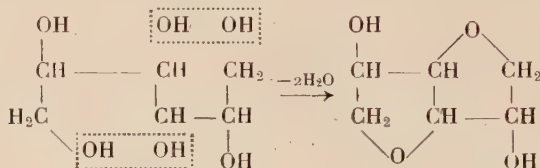
Cette hypothèse s'exprimerait par les réactions suivantes donnant naissance à un tétraméthyl (2, 2, 5, 5) dihydrofurofurane (3, 2-b) :



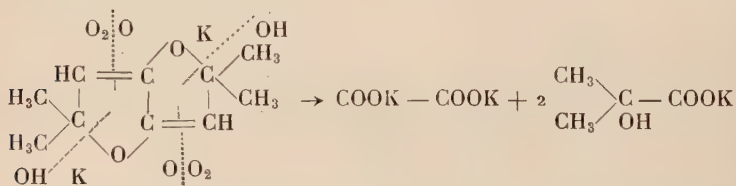
<sup>(14)</sup> G. DUPONT, *Ann. Chem.*, 1913, 30, 485.



La réaction, analogue à celle qui a été constatée dans le cas de la pinacone acétylénique, serait par ailleurs comparable à celle signalée par Montgomery et Wiggins <sup>(15)</sup>, relative à la déshydratation du sorbitol qui donne un dérivé présentant un squelette tétrahydrofurfuranique :



La formule adoptée pour le corps (III) est bien conforme aux propriétés énoncées et j'en ai achevé l'identification par une dégradation permanganique qui a donné naissance aux acides oxalique et oxyisobutyrique suivant le schéma :



Ce noyau furofuranique paraît peu stable et l'un de ses cycles tend à s'ouvrir ; c'est ce que montre l'action prolongée des réactifs des cétones : un dosage par oximation a montré une action très lente de l'hydroxylamine. Au bout d'un mois une molécule du corps a fixé 3/4 de molécule d'hydroxylamine.

Cette tendance à l'ouverture est confirmée par l'hydrogénation : ce corps fixe à froid une molécule d'hydrogène par molécule en présence de palladium sur sulfate de baryum, l'absorption s'arrête également à ce stade si on opère en présence de platine en milieu alcoolique ; mais en milieu acétique on observe que le corps peut fixer, quoique difficilement, 4 molécules d'hydrogène, la vitesse de réaction devenant beaucoup plus faible après fixation d'une molécule.

(15) R. MONTGOMERY et L. F. WIGGINS, *J. Chem. Soc.*, 1946, 90.

1° Le produit obtenu après fixation d'une molécule d'hydrogène est légèrement verdâtre à odeur pénétrante.

$Eb_{14} = 94^{\circ}-95^{\circ}$ . L'analyse lui assigne la formule  $C_{10}H_{16}O_2$ .

Dans le spectre Raman on relève deux fortes bandes, respectivement à  $1590-1610\text{ cm}^{-1}$  et  $1695-1715\text{ cm}^{-1}$ .

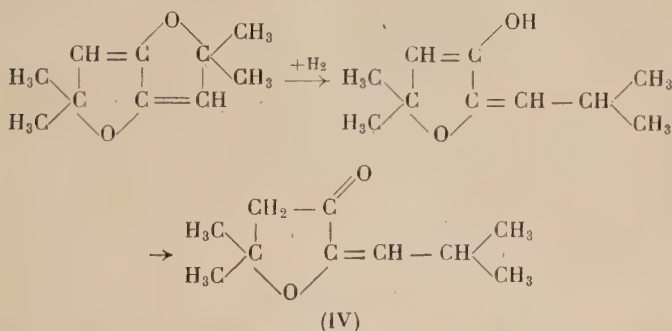
Le spectre ultra-violet présente un maximum pour  $265\text{ m}\mu$  ( $\varepsilon = 12\ 100$ ).

Il est analogue à celui du produit de tête mais le maximum est plus aigu.

Le spectre infra-rouge présente une absorption intense à  $5,93$  ;  $6,30$  ;  $8,60$  ;  $10,26\text{ m}\mu$ .

Ces trois spectres correspondent à l'existence d'une cétone  $\alpha$ -éthylénique.

Il est logique d'admettre que l'hydrogénation a provoqué l'ouverture de l'un des noyaux :



Cette ouverture du noyau furanique par hydrogénation est analogue à celle obtenue par hydrogénation du 3,6-anhydroglucose <sup>(15)</sup>.

La formation d'une cétone éthylénique est confirmée par l'action de la dinitro-2,4 phénylhydrazine qui conduit à une mono-dinitro-2,4 phénylhydrazone rouge.  $F : 181^{\circ}-182^{\circ}$ . L'analyse lui attribue la formule  $C_{16}H_{20}O_5N_4$ .

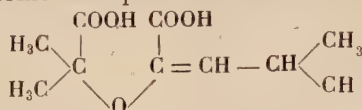
Le spectre ultra-violet de cette dinitro-2,4 phénylhydrazone présente un maximum d'absorption à  $388\text{ m}\mu$  ( $\varepsilon = 26\ 300$ ) qui correspond bien à la dinitro-2,4 phénylhydrazone d'une cétone  $\alpha$ -éthylénique <sup>(16)</sup>.

D'autre part, cette cétone donne un précipité gélatineux avec l'acide ferrocyanhydrique, ce qui rend probable la présence d'une fonction éther-oxyde confirmée par ailleurs par la raie  $8,6\text{ m}\mu$  du spectre infra-rouge.

J'ai enfin effectué une dégradation permanganique de ce corps qui m'a donné les acides oxy-isobutyrique, oxalique et isovalérianique.

(16) E. A. BRAUDE et E. R. H. JONES, *J. Chem. Soc.*, 1945, 498.

tandis qu'un important dégagement gazeux a été observé au cours de l'acidification. Cette dégradation s'interprète en admettant d'abord la coupure de la forme énolique avec formation du diacide :

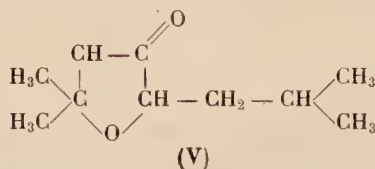


Celui-ci, par hydrolyse, donne l'acide oxy-isobutyrique et un acide cétonique peu stable se dégradant en acide isovalérianique, ce qui a été vérifié.

2° Quand on fixe sur le furo-furane (III) plus de 2 atomes d'hydrogène, on obtient un mélange de plusieurs corps. Le produit obtenu après fixation de 4 atomes d'hydrogène distille sous 11 mm de 80° à 105° sans qu'on observe de palier, et on retrouve une fraction importante du céto-furane (IV).

L'action de la dinitro-2,4 phénylhydrazine sur la fraction passant à 80°-85° a donné une dinitro-2,4 phénylhydrazone jaune-orangé (F : 99°-100°) à laquelle l'analyse assigne la formule  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_4$ .

Le spectre ultra-violet de cette dinitro-2,4 phénylhydrazone présente un maximum à 357 mμ ( $\epsilon = 22\,450$ ), qui montre que l'on a affaire à la dinitro-2,4 phénylhydrazone d'une cétone saturée ; il s'agit du corps de formule :



3° Une hydrogénation plus poussée provoque l'ouverture du noyau. Le produit obtenu quand la vitesse d'hydrogénation est devenue très faible correspond à une fixation un peu inférieure à 8 atomes d'hydrogène. Le produit distille sans palier sous 13 mm de 85° à 130°.

Les fractions de tête donnent une dinitro-2,4 phénylhydrazone jaune ; les produits de queue, visqueux, sont probablement constitués par le glycol correspondant.

III. Fractions de queue des produits d'hydratation. — Les deux produits précédemment étudiés ayant été éliminés des produits d'hydrolyse par entraînement à la vapeur d'eau, on extrait par l'éther le produit non entraîné. L'éther évaporé abandonne un produit très visqueux. Celui-ci, distillé sous 14 mm, donne entre 120° et 140° une fraction qui, déshydratée par chauffage en présence d'acide oxalique, fournit un corps identique à la fraction principale. Au-dessus de 140° passe un corps extrêmement visqueux, probablement constitué par des produits de polymérisation.



## DEUXIÈME PARTIE

J'ai étudié, dans cette deuxième partie, l'hydrogénation catalytique du diméthyl-2,7 octadiyne-3,5 diol-2,7.

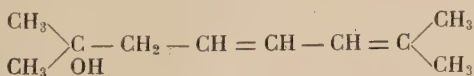
Les renseignements que nous possédons sur l'hydrogénation de deux triples liaisons conjuguées sont assez confus. Les différents auteurs signalent généralement une brusque diminution de la vitesse d'hydrogénation quand le corps a fixé 4 atomes d'hydrogène par molécule. Zal'Kind et Gversiteli <sup>(17)</sup> ont observé cette variation dans l'hydrogénation du bis [hydroxy cyclopentyl] biacétylène en présence du palladium colloïdal et ils pensent avoir obtenu le diène correspondant. Un résultat analogue est obtenu par Zal'Kind et Iremadze <sup>(18)</sup> dans l'hydrogénation du di-tolyl-2,7 octadiyne-3,5 diol-2,7 par le palladium colloïdal, tandis que le platine donnait une hydrogénation régulière jusqu'à fixation de 8 atomes d'hydrogène. Le diacétylène a également été hydrogéné en butadiène <sup>(19)</sup>.

Les travaux les plus importants dans ce domaine ont été réalisés par Kuhn et Wallenfels <sup>(20)</sup> qui ont préparé une série de glycols diéthyléniques en partant des glycols diacétyléniques mais sans s'attarder à leur étude.

En ce qui concerne plus particulièrement l'hydrogénation du diméthyl-2,7 octadiyne-3,5 diol-2,7 deux séries de travaux ont été effectuées :

1° Lebedeva a obtenu par hydrogénation électrolytique <sup>(21)</sup> <sup>(22)</sup> :

a) 30 à 40 p. 100 du corps de formule :



b) 15 à 18 p. 100 de cristaux qui seraient un mélange de deux constituants, l'un de formule  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ , l'autre de formule  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ .

2° Zal'Kind et Chelpanova <sup>(9)</sup> ont étudié l'hydrogénation catalytique par le noir de platine et par le palladium colloïdal.

<sup>(17)</sup> Y. S. ZAL'KIND et I. M. GVERSITELI, *J. Chem. U.R.S.S.*, 1939, **9**, 972 ; *Chem. Abstr.*, 1939, **33**, 8569.

<sup>(18)</sup> Y. S. ZAL'KIND et IREMAZDE, *J. Gen. Chem. U.R.S.S.*, 1948, **18**, 1855.

<sup>(19)</sup> Brevet américain, 1931, 1777600.

<sup>(20)</sup> R. KUHN et WALLENFELS, *Ber.*, 1938, **71**, 1889.

<sup>(21)</sup> A. I. LEBEDEVA, *C. R. Acad. Sc. U.R.S.S.*, 1944, **42**, 70 ; *Chem. Abstr.*, 1945, **39**, 4287.

<sup>(22)</sup> A. I. LEBEDEVA, *J. Gen. Chem. U.R.S.S.*, 1951, **21**, 1825 ; *Chem. Abstr.*, 1952, **46**, 3427.

a) L'hydrogénation par le noir de platine leur a permis de fixer 8 atomes d'hydrogène par molécule. Ils ont obtenu un mélange constitué par 70 p. 100 de glycol saturé et 30 p. 100 d'un liquide huileux constitué en grande partie par le glycol :

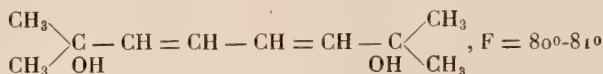


En hydrogénant totalement le même glycol diacétylénique, Zal'Kind et Aizikovitch <sup>(3)</sup> avaient obtenu uniquement le glycol saturé, en utilisant comme catalyseur le palladium sur sulfate de baryum.

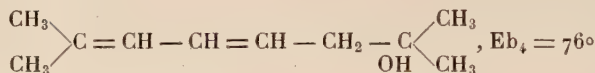
b) Dans l'hydrogénation par le palladium colloïdal ils ont tenté de séparer les produits intermédiaires.

En arrêtant l'hydrogénation après fixation de 6 atomes d'hydrogène, ils ont obtenu un mélange ayant la composition suivante :

25 p. 100 de :



35 à 40 p. 100 de :



25 p. 100 de produit initial et des traces de glycol saturé.

Les auteurs ne signalent aucune trace de produit correspondant à la fixation de 6 atomes d'hydrogène quoiqu'ils aient observé un brusque ralentissement de la vitesse d'hydrogénation à ce stade.

En arrêtant l'hydrogénation après fixation de 4 atomes d'hydrogène, ils n'ont obtenu que les mêmes produits avec un rendement moindre et une récupération plus importante du produit initial.

D'après ces différents travaux l'hydrogénation du diméthyl-2,7 octadiyne-3,5 diol-2,7 paraît donc complexe.

J'ai repris l'étude de l'hydrogénation de ce glycol en recherchant des catalyseurs plus sélectifs : j'ai utilisé le nickel de Raney, le palladium sur sulfate de baryum et le palladium de Lindlar <sup>(23)</sup>. Avec les deux premiers j'ai obtenu une fixation régulière et fortement exothermique jusqu'à absorption de 6 atomes d'hydrogène puis la vitesse d'hydrogénation diminue brusquement pour s'annuler à 8 H : la courbe d'hydrogénation est formée par deux droites d'inclinaisons nettement différentes. Avec le palladium de Lindlar j'ai une diminution de la vitesse d'hydrogénation qui est progressive jusqu'à fixation de 6 atomes d'hydrogène puis l'absorption s'arrête.

<sup>(23)</sup> LINDLAR, *Helv. Chim. Acta*, 1952, **35**, 446.

**Hydrogénation complète.** — J'ai opéré l'hydrogénation totale en utilisant le nickel de Raney. J'ai obtenu, avec un rendement pratiquement quantitatif le glycol saturé (VI).

**Hydrogénation partielle en présence du palladium de Lindlar.** — En arrêtant l'hydrogénation après fixation de 2 atomes d'hydrogène, j'ai obtenu un mélange constitué par 50 p. 100 de produit initial et 50 p. 100 d'un liquide sirupeux identique à celui que fournira la fixation de 4 atomes d'hydrogène.

Si on arrête l'absorption d'hydrogène après fixation de ces 4 atomes on obtient :

1° Un corps cristallisant dans l'eau en belles paillettes nacrées (VII).

Rendement : 18 p. 100. F. : 139°-140°.

L'analyse lui attribue la formule  $C_{10}H_{18}O_2$ .

C'est le glycol de formule :



Sa température de fusion élevée laisse présumer qu'il s'agit de l'isomère trans-trans.

La présence de deux doubles liaisons conjuguées est confirmée par le spectre ultra-violet qui présente un maximum d'absorption pour  $\lambda = 235 \text{ m}\mu$  ;  $\varepsilon = 22\,400$ .

Une microhydrogénation en présence de noir de platine a montré qu'une molécule de ce corps fixe 4 atomes d'hydrogène.

Le spectre infra-rouge ne révèle aucune absorption dans la région de  $1\,650 \text{ cm}^{-1}$  : la molécule doit donc admettre un centre de symétrie.

Je n'ai pu toutefois réaliser la condensation de ce diène avec l'anhydride maléique ou la naphtoquinone-1,4.

2° 70 p. 100 d'un liquide visqueux distillant à 81°-84° sous 2/10 de millimètre.

L'analyse lui attribue également la formule  $C_{10}H_{18}O_2$  (VIII).

C'est donc un isomère ou un mélange d'isomères du corps précédent.

Le spectre ultra-violet présente un maximum d'absorption à 227 m $\mu$  ( $\varepsilon = 4\,580$ ).

Cette diminution du coefficient d'absorption quand on passe de la forme trans-trans à la forme cis-cis a déjà été observée par Crombie<sup>(24)</sup> sur les décadiènes-2,4 ol-1.

Enfin, en continuant l'hydrogénation jusqu'à arrêt de celle-ci, on constate que le corps a fixé 6 atomes d'hydrogène.

(24) CROMBIE, *J. Chem. Soc.*, 1955, 1007.

J'ai alors obtenu :

1° 15 p. 100 d'un corps fondant à 85°-86°.

Recristallisé dans l'eau, il donne un hydrate fondant à 56°-57°.

L'analyse est conforme à la formule  $C_{10}H_{20}O_2$ .

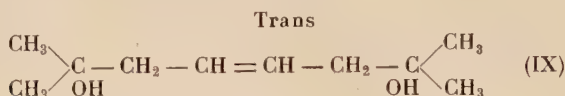
Il est parfaitement transparent dans l'ultra-violet.

Son spectre Raman présente une raie à  $1\ 672\text{ cm}^{-1}$  qui décèle la présence d'un composé éthylénique trans.

Le spectre infra-rouge présente une absorption à  $970\text{ cm}^{-1}$ , ce qui confirme la nature trans du composé éthylénique, mais aucune absorption n'est observée vers  $1\ 650\text{ cm}^{-1}$ . Ceci est une présomption pour une symétrie de la molécule.

Effectivement, j'ai caractérisé dans les produits de dégradation par ozonolyse, l'hydroxy- $\beta$ -isovaléraldéhyde.

Le corps a pour formule :



2° 70 p. 100 d'un corps fondant vers 45°. Très soluble dans les solvants usuels, il m'a été impossible d'en retirer un corps rigoureusement pur.

L'analyse lui assigne la formule  $C_{10}H_{20}O_2$  (X).

Son spectre infra-rouge présente une absorption attribuable à une double liaison, à  $1\ 640\text{ cm}^{-1}$ .

Dans les produits de l'ozonolyse j'ai caractérisé l'hydroxy- $\beta$ -isovaléraldéhyde.

Il s'agit donc de l'isomère cis du corps précédent.

3° 10 p. 100 de diméthyl-2,7 octadiène-3,5 diol-2,7.

**Hydrogénation partielle en présence du palladium sur sulfate de baryum.** — Si on arrête l'hydrogénation après fixation de 2 H on peut récupérer les 2/3 du produit initial.

En arrêtant l'hydrogénation après absorption d'un volume d'hydrogène correspondant à 4 H on obtient, à côté de 15 p. 100 du corps initial, 35 p. 100 de diméthyl-2,7 octadiène-3,5 diol-2,7. Le reste est constitué par un solide à bas point de fusion qui doit être constitué surtout par le diméthyl-2,7 octène-4 diol-2,7.

Il y a donc, en présence de palladium, fixation simultanée de 4 et de 6 atomes d'hydrogène. Je n'ai toutefois pas observé, avec ce catalyseur, la formation de l'isomère fondant à 139°-140°.

Enfin, en fixant 6 atomes d'hydrogène, j'ai obtenu les 2 isomères du diméthyl-2,7 octène-4 diol-2,7 dans la proportion de 20 p. 100 pour l'isomère trans et 65-70 p. 100 pour l'isomère cis.

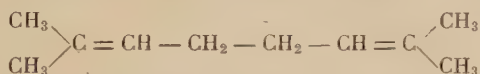
En résumé, si le palladium sur sulfate de baryum et le palladium de Lindlar donnent sensiblement les mêmes résultats quand on

fixe 6 H, ce dernier catalyseur se montre plus sélectif pour la fixation de 4 H et donne alors un mélange de glycols diéthyléniques isomères tandis que le premier catalyseur donne dans ces conditions un mélange du corps initial, de glycols diéthyléniques et de glycols éthyléniques.

### TROISIÈME PARTIE

L'hydrogénation catalytique du diméthyl-2,7 octadiyne-3,5 diol-2,7 m'a permis d'isoler un certain nombre de glycols saturés, éthyléniques ou diéthyléniques. Dans cette troisième partie j'ai étudié la déshydratation partielle ou totale de ces glycols.

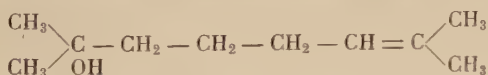
I. **Déshydratation du diméthyl-2,7 octane diol 2,7.** — La déshydratation de ce corps par l'acide oxalique a été réalisée par Petrov et Sanin <sup>(25)</sup> qui obtinrent, avec un rendement de 60 à 80 p. 100, un diène auquel ils attribuèrent la formule :



Ce même corps avait été obtenu par Bouvet <sup>(26)</sup> par action de la pyridine sur la dichlorhydrine du diméthyl-2,7 octane diol-2,7.

Friedrich Ebel et Herbert Friederich <sup>(27)</sup> ont obtenu, en chauffant ce glycol à l'autoclave, un mélange de décadiènes et de décenols dont la structure n'a pas été étudiée.

Enfin, Walter Franke <sup>(28)</sup> a obtenu, sans préciser le rendement, par chauffage du glycol avec différents acides, l'alcool éthylénique :



Par chauffage pendant plusieurs heures avec  $\text{SO}_4\text{H}_2$  à 1 p. 100 il a obtenu, à côté de cet alcool, le diméthyl-2,7 octadiène-2,6.

J'ai repris l'étude de la déshydratation du diméthyl-2,7 octane diol-2,7 par action de l'acide oxalique.

1° **Semi-déshydratation du diméthyl-2,7 octane diol-2,7.** — En chauffant sous pression réduite le glycol à 150° avec 15 p. 100 de son poids

<sup>(25)</sup> A. D. PETROV et P. S. SANIN, *J. Gen. Chem. U.R.S.S.*, 1939, 9, 2129.

<sup>(26)</sup> BOUVET, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1915, 47, 203.

<sup>(27)</sup> F. EBEL et H. FRIEDERICH, *Chem. Abstr.*, 1951, 45, 8547.

<sup>(28)</sup> W. FRANKE, *Chem. Abstr.*, 1953, 47, 2195.

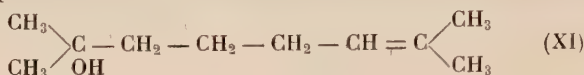


d'acide oxalique, j'ai obtenu, avec un rendement de 65 p. 100, le mono-alcool éthylénique qui distille au fur et à mesure qu'il se forme.

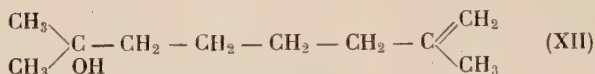
L'analyse est conforme à la formule  $C_{10}H_{20}O$ .

$Eb_{13} = 93^{\circ}-94^{\circ}$  ;  $n_D^{20} = 1,449$  ; odeur agréable.

Le corps obtenu est un mélange de deux alcools de formules :



et :



Ceci résulte des faits suivants :

a) Le spectre Raman présente une raie assez forte à  $1\,679\text{ cm}^{-1}$  qu'il faut attribuer à la forme isopropylidénique et une raie plus faible à  $1\,656\text{ cm}^{-1}$  attribuable à la forme méthylénique <sup>(29)</sup> <sup>(30)</sup>.

b) Le spectre infra-rouge montre deux raies dues à la vibration  $C = C$  à  $1\,680\text{ cm}^{-1}$  et  $1\,655\text{ cm}^{-1}$  ainsi que deux autres raies caractéristiques à  $882\text{ cm}^{-1}$  et  $832\text{ cm}^{-1}$ .

On attribue généralement les raies  $1\,680\text{ cm}^{-1}$  et  $832\text{ cm}^{-1}$  à la forme isopropylidénique et les raies  $1\,655\text{ cm}^{-1}$  et  $882\text{ cm}^{-1}$  à la forme méthylénique <sup>(31)</sup> <sup>(32)</sup> <sup>(33)</sup> <sup>(34)</sup>.

c) Par ozonolyse, j'ai observé la formation simultanée d'aldéhyde formique et d'acétone. Un dosage du corps XII par micro-ozonolyse (méthode Dœuvre-Naves) <sup>(36)</sup> <sup>(39)</sup> donne 27 p. 100 comme résultat.

d) Par hydrogénation catalytique, le corps fixe exactement une molécule d'hydrogène par molécule, mais, en présence du nickel de Raney ou du palladium sur sulfate de baryum, on observe un brusque ralentissement de la vitesse d'hydrogénation après fixation de 30 p. 100 de la quantité théorique. Ceci doit correspondre au pourcentage de la forme (XII) dans le mélange. Effectivement, en arrêtant l'hydrogénation à ce stade, le spectre infra-rouge du produit obtenu montre que les raies  $1\,655\text{ cm}^{-1}$  et  $882\text{ cm}^{-1}$  ont presque complètement disparu.

2° **Diméthyl-2,7 octanol-2.** — L'hydrogénation catalytique du mélange des deux alcools XI et XII fournit un corps unique : le diméthyl-2,7 octanol-2 (XIII).

<sup>(29)</sup> FINSKE, BRAUN, WIEGARD, QUIGGLE, MCCORMICK et RANK, *Anal. Chem.*, 1947, **19**, 700.

<sup>(30)</sup> HEIGL, BLACK et DUBENBOSTEL, *Ann. Chem.*, 1949, **21**, 556.

<sup>(31)</sup> TUOT, LECOMTE et LORILLARD, *C. R. Acad. Sc.*, 1940, **211**, 586.

<sup>(32)</sup> THOMPSON et TORKINGTON, *Proc. Roy. Soc.*, 1945, 184.

<sup>(33)</sup> ANDERSON et ZEYBRIED, *Anal. Chem.*, 1948, **20**, 999.

<sup>(34)</sup> H. W. THOMPSON et D. H. WHIFFEN, *J. Chem. Soc.*, 1948, 1412.

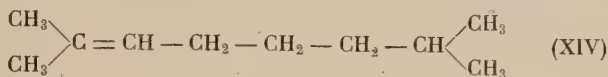
<sup>(35)</sup> DŒUVRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, **3**, 612.

<sup>(36)</sup> Y. R. NAVES, *Helv. Chim. Acta*, 1949, **32**, 1151.

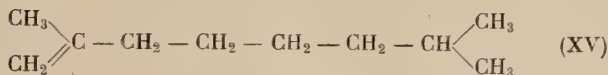
L'analyse est conforme à la formule  $C_{10}H_{22}O$ .

$$Eb_{11} = 86^{\circ}; n_D^{20} = 1,431.$$

Ce corps a été déshydraté par l'acide oxalique. Cette réaction fournit un mélange des deux carbures éthyléniques de formules :



et :



$$\text{Rendement : } 80 \text{ p. } 100. Eb_{763} = 158^{\circ}\text{-}160^{\circ}; n_D^{20} = 1,428.$$

L'analyse correspond à la formule  $C_{10}H_{20}$ .

La présence simultanée des deux formes est prouvée par le spectre infra-rouge qui présente encore les raies 1 680, 1 655, 882 et 832  $\text{cm}^{-1}$ .

Un dosage par micro-ozonolyse donne 24 p. 100 pour la proportion de la forme XV.

Le mélange fixe, par hydrogénation catalytique, deux atomes d'hydrogène par molécule et, en présence du nickel de Raney, on observe un brusque ralentissement de la vitesse d'hydrogénation quand le corps a fixé 28 p. 100 de la quantité théorique, ce qui doit également correspondre au pourcentage de la forme XV.

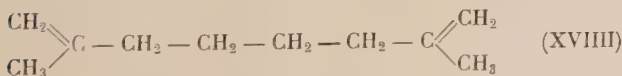
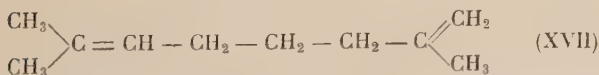
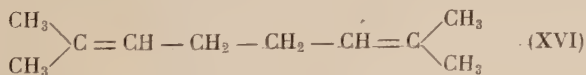
Le corps obtenu par hydrogénation complète correspond à la formule  $C_{10}H_{22}$  du diméthyl-2,7 octane (XIX).

$$Eb_{763} = 160^{\circ}\text{-}161^{\circ}; n_D^{20} = 1,415.$$

**3° Déshydratation complète du diméthyl-2,7 octane diol-2,7.** — Par chauffage pendant 3 heures avec 15 p. 100 d'acide oxalique, j'ai obtenu, avec un rendement de 80 p. 100, un corps distillant à 55°-57° sous 16 mm.

L'analyse est conforme à la formule  $C_{10}H_{18}$ ,  $n_D^{20} = 1,450$ .

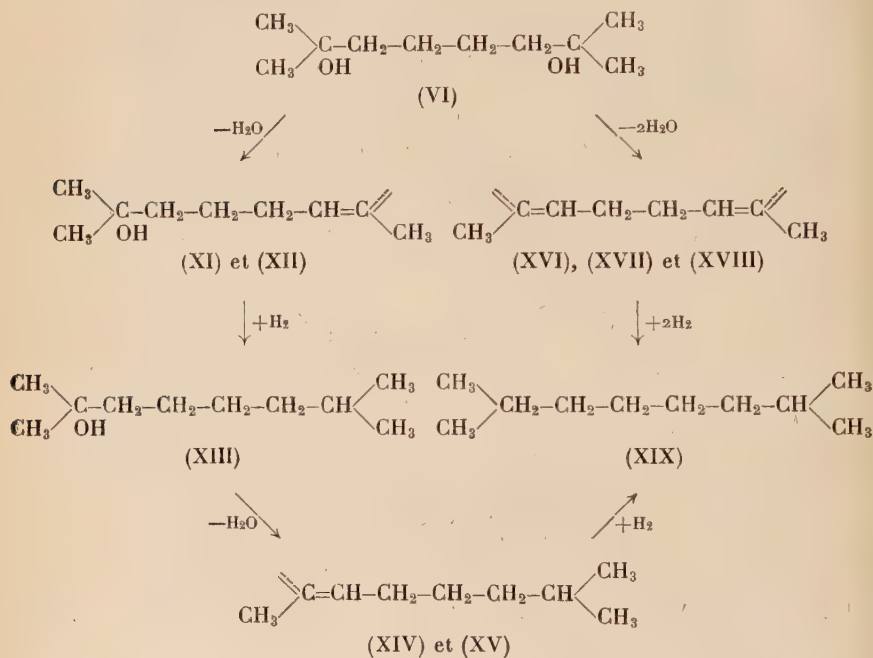
D'après les résultats précédents il est logique d'admettre que nous avons affaire à un mélange de 3 carbures de formules :



sensiblement dans les proportions respectives de 50 p. 100, 40 p. 100 et 10 p. 100. La présence de ces différentes formes est confirmée par le spectre infra-rouge qui présente les 4 raies citées plus haut et leurs proportions sont conformes aux résultats de la micro-ozonolyse.

Par hydrogénation catalytique, ce mélange fixe 4 atomes d'hydrogène en donnant encore le diméthyl-2,7 octane.

Les résultats relatifs à la déshydratation du diméthyl-2,7 octane diol-2,7 sont résumés dans le tableau suivant :



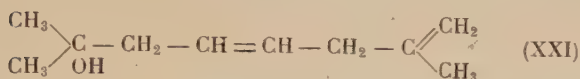
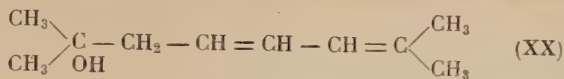
II. Déshydratation du diméthyl-2,7 octène-4 diol-2,7. — 1° *Semi-déshydratation du cis.* — Le glycol est chauffé vers 120°-140° en présence de 15 p. 100 de son poids d'acide oxalique sec sous 13 mm. J'ai obtenu, avec un rendement de 60 p. 100, un alcool diéthylénique d'odeur agréable.

L'analyse est conforme à la formule  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ . Il s'agit donc d'un isomère du linalol et du géraniol.

$$\text{Eb}_{15} = 65^\circ\text{-}67^\circ; n_D^{20} = 1,460.$$

Hydrogéné catalytiquement en présence de platine, ce corps fixe 4 atomes d'hydrogène par molécule.

Ce corps est en réalité un mélange de deux alcools de formules :



Ceci est prouvé par les faits suivants :

a. Le spectre ultra-violet présente deux maxima d'absorption pour  $\lambda = 0,237 \mu$  ;  $\epsilon = 1060$  et  $\lambda = 0,279 \mu$  ;  $\epsilon = 885$ .

Ceci établit la présence d'une double liaison conjuguée.

b) Dans le spectre infra-rouge on relève deux fortes raies à  $882 \text{ cm}^{-1}$  et  $1655 \text{ cm}^{-1}$  dont nous avons vu, à propos du diméthyl-2,7 octène-7

ol-2 qu'elles étaient dues au groupement  $\diagup \text{C} = \text{CH}_2$ . En outre, on trouve deux raies plus faibles à  $1670$  et  $822 \text{ cm}^{-1}$  dues à la double liaison  $\begin{array}{c} \diagup \text{C} = \text{C} \begin{array}{l} \diagdown \text{CH}_3 \\ \diagup \text{CH}_3 \end{array} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$  dont les fréquences caractéristiques sont

abaissées par l'effet de la double liaison conjuguée. Enfin, 2 raies faibles à  $1620$  et  $1640 \text{ cm}^{-1}$  sont probablement dues à la double

liaison  $\begin{array}{c} \diagup \text{C} = \text{C} \begin{array}{l} \diagdown \text{H} \\ \diagup \text{H} \end{array} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$  conjuguée avec la précédente.

c) Un dosage de  $\text{C} = \text{CH}_2$  par micro-ozonolyse a donné 14 p. 100 comme pourcentage de la forme XXI.

2° *Semi-déshydratation du trans.* — Ce glycol se déshydrate plus difficilement que son isomère : chauffé en présence de 15 p. 100 de son poids d'acide oxalique il ne se déshydrate que vers  $160^\circ$ - $170^\circ$ . Il est nécessaire de maintenir une pression de l'ordre de 50 mm pour distiller le mono-alcool au fur et à mesure de sa formation tout en évitant la distillation du glycol initial.

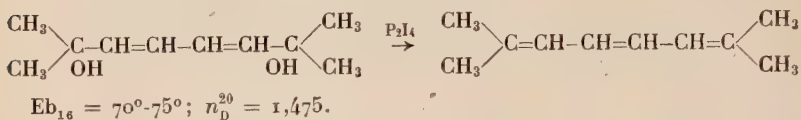
La température d'ébullition varie sensiblement au cours de la distillation. On recueille la fraction qui, sous 18 mm, passe entre  $90^\circ$  et  $95^\circ$ . Rendement 40 p. 100.

L'analyse est conforme à la formule  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ .  $n_D^{20} = 1,480$ .

Les propriétés optiques présentent les mêmes caractéristiques que celles de son isomère : le spectre ultra-violet présente deux maxima d'absorption pour  $\lambda = 237 \text{ m}\mu$  et  $\lambda = 280 \text{ m}\mu$ . Le spectre infra-rouge présente les mêmes raies caractéristiques.

3° *Déshydratation totale.* — Comme cela était prévisible, une déshydratation totale du diméthyl-2,7 octène-4 diol-2,7 par l'acide oxalique a provoqué une abondante polymérisation du produit formé. J'ai pu réaliser cette déshydratation par l'oxychlorure de phosphore en pré-

sence d'un excès de pyridine, mais cette préparation doit donner un mélange de 3 diméthyl-2,7 octatriènes. Je pense avoir obtenu le triène conjugué pur en utilisant la méthode de Kuhn et Wallenfels <sup>(20)</sup> qui consiste à enlever, par action de l'iodure de phosphore, deux groupements OH au glycol diéthylénique :



Le spectre infra-rouge présente deux fortes raies à 1682 et 1650  $\text{cm}^{-1}$  et une raie plus faible à 1622  $\text{cm}^{-1}$ .

III. Déshydratation du diméthyl-2,7 octadiène-3,5 diol-2,7. — J'ai déshydraté ce corps par action de l'oxychlorure de phosphore en présence d'un excès de pyridine.

J'ai recueilli la fraction qui passe à 70°-75° sous 17 mm.  $n_D^{20} = 1,490$ .

Le spectre infra-rouge présente une raie très intense à 1650  $\text{cm}^{-1}$ , deux raies moyennes à 1682 et 1622  $\text{cm}^{-1}$  et une raie très faible à 1582  $\text{cm}^{-1}$ .

Le spectre ultra-violet présente 3 raies à 271, 281 et 290  $\text{m}\mu$ , la plus intense étant la seconde. La position de cette raie est en accord avec l'application de la règle de Woodward <sup>(37)</sup> relative au diméthyl-2,7 octatétrène-1,3,5,7 (284  $\text{m}\mu$ ).

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

### PREMIERE PARTIE

Hydratation du diméthyl-2,7 octadiyne-3,5 diol-2,7 (I). — 40 g de glycol sont dissous dans l'eau bouillante ; on ajoute alors une solution chaude de 14 g de sulfate de mercure dissous dans 300  $\text{cm}^3$  d'eau auxquels on a ajouté 7  $\text{cm}^3$  d'acide sulfurique.

Un abondant précipité rouge se forme aussitôt. On maintient à 80° en agitant mécaniquement ; le précipité disparaît au bout de 15 minutes. Le liquide est alors jaune et légèrement trouble. On continue encore à agiter 1/2 heure à la même température.

<sup>(37)</sup> R. B. WOODWARD, *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, 64.



On procède alors à un entraînement à la vapeur d'eau jusqu'à ce que l'eau entraînée cesse d'être jaune. Le distillat est extrait à l'éther. Celui-ci, séché et évaporé, abandonne un liquide huileux jaune, que l'on distille. Sous 15 mm on obtient 3 g d'un produit de tête jaune distillant à  $58^\circ$  et 20 g d'un liquide jaune pâle distillant à  $114^\circ$ - $115^\circ$ .

L'eau du ballon d'entraînement est neutralisée par  $\text{CO}_3\text{K}_2$  ce qui provoque un abondant précipité noir. Le liquide est extrait à l'éther ; celui-ci laisse par évaporation un produit visqueux pesant 16 g qui, distillé sous 14 mm, commence à passer à  $120^\circ$ , puis la température monte progressivement tandis que le distillat est de plus en plus visqueux.

La fraction recueillie entre  $120^\circ$  et  $140^\circ$  est constituée par un liquide jaune clair de viscosité moyenne ; chauffée avec 15 p. 100 d'acide oxalique sec et distillée sous 13 mm, elle donne un produit passant à  $113^\circ$  identique au précédent.

Quant à la fraction recueillie au-dessus de  $140^\circ$ , elle est constituée par un liquide brun extrêmement visqueux.

#### MÉTHYL-5 HEXÈNE-4 DIONE-2,3 (II) :

$$\text{Eb}_{15} = 58^\circ; n_D^{20} = 1,465.$$

Calculé pour  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$  p. 100 : C, 66,64 ; H, 7,99. — Tr. : C, 66,85 ; H, 8,16. Dinitro-2,4 phénylhydrazoné. F :  $151^\circ$ - $153^\circ$ .

Calculé pour  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_4$  p. 100 : C, 50,98 ; H, 4,61 ; N, 18,29. — Tr. : C, 50,62 ; H, 4,49 ; N, 18,61.

Spectre ultra-violet : présente deux maxima ; l'un pour  $\lambda = 432 \text{ m}\mu$  ;  $\epsilon = 21$  ; l'autre pour  $\lambda = 260 \text{ m}\mu$  ;  $\epsilon = 5920$ .

Spectre infra-rouge (fig. 1).

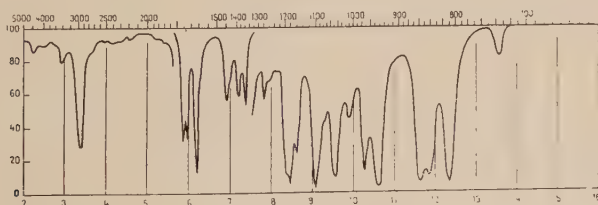


Fig. 1. — Spectre infrarouge de  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} = \text{CH} - \text{CO} - \text{CO} - \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$ .

#### TÉTRAMÉTHYL-2,2,5,5-DIHYDROFUROFURANE-(3,2, b) (III) :

$$\text{Eb}_{15} = 114^\circ\text{-}115^\circ; n_D^{20} = 1,529.$$

Calculé pour  $C_{10}H_{14}O_2$  p. 100 : C, 72,29; H, 8,43. — Tr. : C, 72,41; H, 8,66.

Spectre ultra-violet : maxima d'absorption pour  $\lambda = 240 \text{ m}\mu$ ;  $\epsilon = 6\,900$  et pour  $\lambda = 303 \text{ m}\mu$ ;  $\epsilon = 14\,820$ .

Spectre infra-rouge (fig. 2).

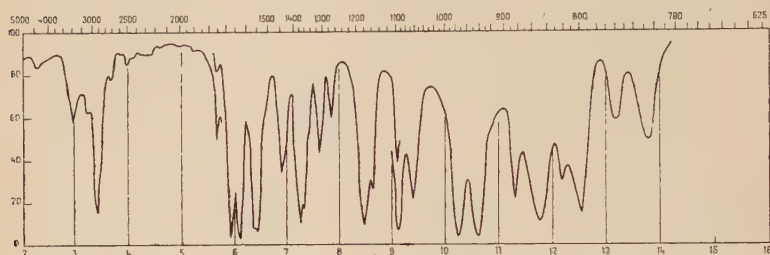


Fig. 2. — Spectre infra-rouge de (III).

Dégradation permanganique : 15 g de permanganate de potassium sont dissous dans 500 cm<sup>3</sup> d'eau. On refroidit par la glace et on agite mécaniquement tandis que l'on verse progressivement 4 g du corps à oxyder.

On essore ; le liquide est incolore. Le gâteau de bioxyde de manganèse est lavé à l'eau chaude et essoré à nouveau.

La solution obtenue est concentrée sous pression réduite jusqu'à 150 cm<sup>3</sup>. Elle est lavée à l'éther qui n'abandonne par évaporation qu'un faible résidu jaunâtre.

On ajoute une solution de 2,7 g de chlorure de calcium ; on a un précipité blanc très fin que l'on recueille sur verre fritté. On le traite par  $SO_4H_2$  à 10 p. 100 à froid. On filtre pour séparer  $SO_4Ca$  ; on évapore le filtrat qui laisse un résidu blanc qui est repris par l'éther. Celui-ci, par évaporation, donne des cristaux subissant la fusion aqueuse à 99° pour donner un solide se sublimant à 150°. Ces cristaux décolorent le permanganate sulfurique à 60° seulement : c'est l'acide oxalique.

Le filtrat obtenu après addition de  $CaCl_2$  est fortement concentré, filtré et acidifié par  $SO_4H_2$  à 10 p. 100 jusqu'à virage au rouge Congo.

Il est extrait à l'éther qui abandonne un liquide fortement visqueux cristallisant lentement au dessiccateur. Recristallisé dans le benzène, il donne des cristaux fondant à 79°, température de fusion de l'acide oxy-isobutyrique. Ce corps donne avec l'anhydride acétique un ester qui, recristallisé dans l'éther de pétrole, fond à 60°, qui est la température de fusion de l'acétate de l'acide oxy-isobutyrique.

$\alpha$ -DIMÉTHYL  $\alpha'$ -ISOBUTYLIDÈNE  $\beta'$ -CÉTOTÉTRAHYDROFURANE. — Le produit obtenu par hydrogénation de (III) a l'analyse suivante :

Calculé pour  $C_{10}H_{16}O_2$  p. 100 : C, 71,43; H, 9,52. — Tr. : C, 71,49; H, 9,65.

Mono-dinitro-2,4 phénylhydrazone : F : 181°-182°.

Calculé pour  $C_{16}H_{20}O_5N_4$  p. 100 : C, 55,13; H, 5,79; N, 16,13. — Tr. : C, 54,93; H, 5,91; N, 16,06.

Cette dinitro-2,4 phénylhydrazone présente dans l'ultra-violet un maximum d'absorption pour  $\lambda = 388 \text{ m}\mu$ ;  $\varepsilon = 26 \text{ 300}$ .

Spectre Raman de (IV). Le nombre entre parenthèses indique l'intensité sur 10 :

454 (1), 600 (2), 616 (2), 698 (1), 746 (1), 832 (1), 859 (1), 892 (1), 1 068-1 084 (B2), 1 121 (2), 1 151-1 171 (B2), 1 125 (1), 1 280 (1), 1 336 (1), 1 434-1 473 (B1), 1 590-1 610 (B8), 1 695, 1 715 (B6).

Spectre infra-rouge (fig. 3).

Dégradation permanganique : 18,8 g de permanganate de potassium sont dissous dans 600  $\text{cm}^3$  d'eau. On refroidit par la glace et on agite mécaniquement en versant lentement 5 g de produit.

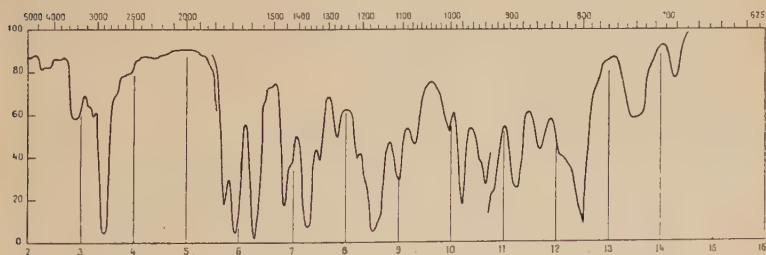


Fig. 3. — Spectre infra-rouge de (IV).

La quantité de permanganate correspond à la rupture de deux doubles liaisons. Le produit a, à la fin, l'aspect d'une gelée rose ; on l'abandonne une nuit à la température ordinaire. Par essorage on obtient un liquide incolore. On ajoute une solution de chlorure de calcium qui donne un précipité blanc que l'on recueille sur verre fritté. Ce précipité est traité par  $\text{SO}_4\text{H}_2$  à 10 p. 100, ce qui provoque un important dégagement gazeux.

On filtre et extrait à l'éther. Celui-ci donne par évaporation des cristaux baignant dans une substance huileuse. On étend ces cristaux sur des plaques poreuses, on recristallise dans très peu d'eau et on obtient des cristaux d'acide oxalique.

Le filtrat obtenu après filtration sur verre fritté est concentré, puis

acidifié par  $\text{SO}_4\text{H}_2$  à 10 p. 100 jusqu'à virage au rouge Congo. On extrait à l'éther, sèche et évapore ; on obtient un liquide à odeur désagréable dont on fait l'ester para-bromo-phénacylé. Une recrystallisation dans l'alcool de cet ester donne un corps fondant à  $148^\circ$  qui est la température de fusion de l'ester para-bromo-phénacylé de l'acide oxy-iso-butyrique et un autre fondant à  $67^\circ$ .

Ce dernier est purifié par chromatographie sur alumine neutre. On obtient un ester fondant à  $68^\circ$  qui est la température de fusion de l'ester para-bromo-phénacylé de l'acide isovalériannique. Un mélange avec ce dernier ne produit aucun abaissement du point de fusion et une analyse a donné les résultats suivants :

Calculé pour  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Br}$  p. 100 : C, 52,18; H, 5,05. — Tr. : C, 52,15; H, 5,11.

$\alpha$ -DIMÉTHYL  $\alpha'$ -ISOBUTYL  $\beta'$ -CÉTOTÉTRAHYDROFURANE :

Dinitro-2,4 phénylhydrazone. F. :  $99^\circ$ - $100^\circ$ .

Calculé pour  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_4$  p. 100 : C, 54,81; H, 6,32; N, 16,04. — Tr. : C, 54,98; H, 6,34; N, 16,15.

## DEUXIÈME PARTIE

**Hydrogénation complète du diméthyl-2,7 octadiyne-3,5 diol-2,7.** — 10 g du glycol sont dissous dans l'alcool à  $95^\circ$ . On hydrogène en présence de 1 g de nickel de Raney. Le corps fixe l'hydrogène avec une vitesse constante : 4 000  $\text{cm}^3$  en 30 minutes. Puis la vitesse diminue brusquement et l'absorption s'arrête au bout de 4 heures  $1/2$  quand le corps a fixé 5 350  $\text{cm}^3$ .

On sépare le catalyseur par filtration et on évapore le solvant sous pression réduite. Le corps solide obtenu fond à  $88^\circ$ - $89^\circ$ . Recrystallisé dans le benzène il fond à  $89^\circ$ - $90^\circ$ .

Poids après recrystallisation : 9,2 g.

Calculé pour  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2$  p. 100 : C, 68,96; H, 12,64. — Tr. : C, 68,96; H, 12,77.

**Hydrogénation partielle du diméthyl-2,7 octadiyne-3,5 diol-2,7.** — I. **Hydrogénation en présence du palladium de Lindlar.** — Ce catalyseur, constitué par du palladium sur  $\text{CO}_3\text{Ca}$ , partiellement empoisonné par l'acétate de plomb, a été préparé suivant la méthode indiquée par Lindlar.

a) ESSAI DE FIXATION DE 2 H. — 10 g de glycol sont dissous dans l'alcool ; on ajoute 0,75 g de catalyseur et 0,5  $\text{cm}^3$  de quinoléine.

Les 1 330  $\text{cm}^3$  d'hydrogène correspondant à la fixation de 2 H sont fixés en 1 heure 1/4 à vitesse constante. Le solvant est évaporé sous vide et on épuise le résidu par l'éther de pétrole bouillant ; 5,3 g de produit restent insolubles. Ce résidu s'identifie avec le glycol initial.

L'éther de pétrole évaporé laisse un résidu huileux de 4,4 g qui distille à 81°-84° sous 2/10 de millimètre.

b) FIXATION DE 4 H. — On opère sur 10 g de glycol dissous dans l'alcool. On arrête l'hydrogénation quand le corps a fixé 2 660  $\text{cm}^3$  d'hydrogène. La vitesse, d'abord constante, diminue progressivement après fixation de 2 H.

Le solvant est chassé sous vide et on observe la formation de paillettes dans le liquide. On obtient le lendemain un liquide pâteux que l'on essore. On recueille sur le filtre 1,8 g de paillettes que l'on lave avec de l'éther de pétrole. Très peu solubles dans l'eau à froid, elles sont recristallisées dans ce solvant. F : 139°-140°.

Calculé pour  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$  p. 100 : C, 70,54; H, 10,66. — Tr. : C, 70,84; H, 10,85.

Spectre ultra-violet : maximum d'absorption pour  $\lambda = 235 \text{ m}\mu$ ;  $\varepsilon = 22\,400$ .

Spectre infra-rouge (fig. 4).

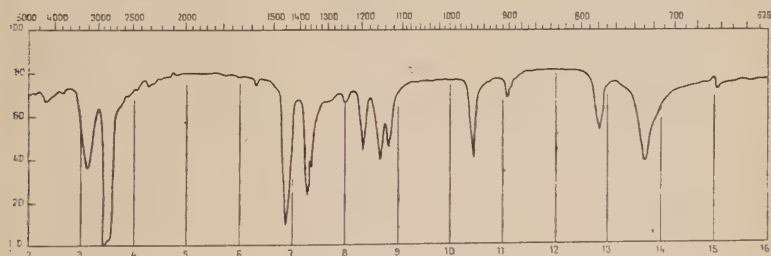


Fig. 4. — Spectre infra-rouge de VII (Suspension Nujol).

Le filtrat est un liquide sirupeux jaune pâle pesant 7 g (70 p. 100) (VIII).

$\text{Eb}_{2/10} = 81^{\circ}\text{-}84^{\circ}$ ;  $\text{Eb}_{12} = 123^{\circ}\text{-}125^{\circ}$ ;  $n_D^{29} = 1,480$ .

Calculé pour  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$  p. 100 : C, 70,54; H, 10,66. — Tr. : C, 70,56; H, 10,58.

Spectre ultra-violet : maximum d'absorption pour  $\lambda = 227 \text{ m}\mu$ ,  $\varepsilon = 4\,580$ .



Spectre infra-rouge (fig. 5).

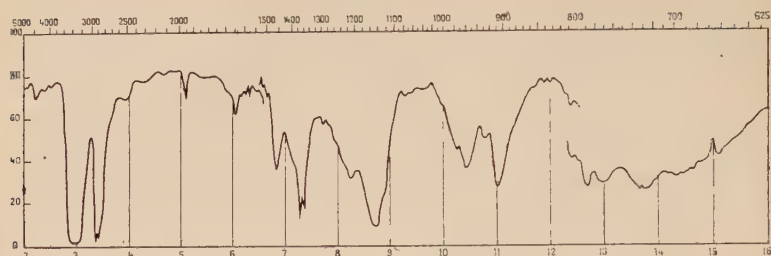


Fig. 5. — Spectre infra-rouge de VIII.

c) FIXATION DE 6 H. — On opère sur 20 g de glycol ; 1 g de catalyseur ; 1 cm<sup>3</sup> de quinoléine. Le corps fixe régulièrement le volume d'hydrogène correspondant à 2 H, puis la vitesse d'hydrogénation diminue constamment. L'hydrogénation s'arrête quand le corps a fixé 8 000 cm<sup>3</sup> correspondant à la fixation de 6 H. Le solvant est évaporé sous pression réduite et on obtient un corps solide qui est dissous dans l'eau tiède.

1° Par refroidissement on obtient un précipité cristallin fondant à 56°-57°. Déshydratés à 70° sous pression réduite ces cristaux donnent 3 g d'un corps fondant à 85°-86°.

Calculé pour C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> p. 100 : C, 69,72 ; H, 11,70. — Tr. : C, 69,77 ; H, 11,87.

Spectre ultra-violet : aucune absorption.

Spectre infra-rouge (fig. 6).

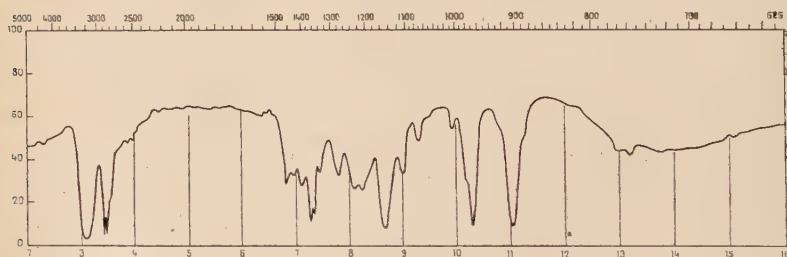


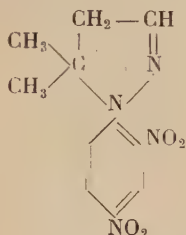
Fig. 6. — Spectre infra-rouge de IX.

Dégradation : le corps est soumis à l'ozonolyse. L'ozonide décomposé par une solution concentrée de bisulfite de sodium donne un

abondant précipité cristallin sur lequel on fait agir à chaud le sulfate de dinitro-2,4 phénylhydrazine.

Le précipité rouge formé est recristallisé dans l'alcool, chromatographié sur alumine et recristallisé dans l'alcool.

L'analyse du corps obtenu correspond à la pyrazoline de formule :



qui est le résultat de la déshydratation de la dinitro-2,4 phénylhydrazone de l'hydroxy- $\beta$ -isovaléraldéhyde. F : 178°-179°.

Calculé pour  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4$  p. 100 : C, 50,00; H, 4,58. — Tr. : 49,81; H, 4,64.

2° La solution aqueuse obtenue d'autre part est évaporée sous pression réduite. Le corps obtenu est maintenu au dessiccateur où il cristallise partiellement. On recristallise dans l'éther de pétrole. Le produit obtenu fond mal vers 45° et pèse 14 g.

Calculé pour  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$  p. 100 : C, 69,72; H, 11,70. — Tr. : C, 70,09; H, 11,67.

Le corps est absolument transparent dans l'ultra-violet.

Spectre infra-rouge (fig. 7).

L'ozonolyse, conduite comme pour le corps précédent, conduit à la même pyrazoline.

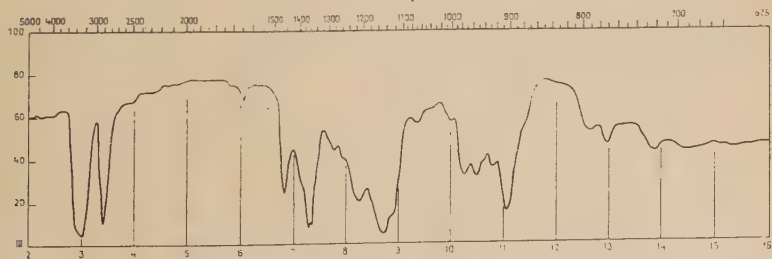


Fig. 7. — Spectre infra-rouge de X.

3° Enfin, l'évaporation de l'éther du filtrat donne 2 g d'un liquide sirupeux.  $\text{Eb}_{12} = 123^\circ\text{--}125^\circ$ ;  $n_D^{20} = 1,480$ .

Ce corps s'identifie par ses constantes avec le diméthyl-2,7 octadiène-3,5 diol-2,7.

## II. Hydrogénation en présence du palladium sur sulfate de baryum.

— On opère sur 20 g. En arrêtant l'hydrogénation après absorption de 2 660 cm<sup>3</sup>, correspondant à la fixation de 2 H, on obtient, après évaporation du solvant, un corps qui, recristallisé dans le benzène, pèse 11,7 g et s'identifie avec le corps initial. Le filtrat pèse 6,8 g et cristallise partiellement.

En opérant sur la même quantité de glycol et en arrêtant l'hydrogénation après fixation de 4 H on obtient un corps pâteux que l'on essore. Le solide obtenu, recristallisé dans le benzène puis dans l'eau pèse 3 g et fond à 130°-131°, température de fusion du glycol initial.

Dans le filtrat on observe, au bout de quelques jours, une nouvelle cristallisation. Le corps pâteux que l'on obtient est étendu sur des plaques poreuses. On recueille sur ces plaques 9 g d'un corps solide qui, recristallisé dans l'éther anhydre, fond vers 45° et doit être constitué par le diméthyl-2,7 octadiène-3,5 diol-2,7.

Enfin, par fixation de 6 H, on obtient, en opérant comme dans le cas du palladium de Lindlar, 20 p. 100 de l'isomère fondant à 85°-86° et 65-70 p. 100 de l'isomère cis.

## TROISIÈME PARTIE

**Semi-déshydratation du diméthyl-2,7 octane diol-2,7.** — 10 g du glycol sont chauffés en présence de 1,5 g d'acide oxalique sec sous 13 mm à la température de 150°. La température de distillation monte rapidement jusqu'à 92° où elle se stabilise, puis elle descend en fin d'opération.

Le distillat est séché et redistillé sous 13 mm. On obtient 2 g de produit de tête à odeur terpénique, constitué par le produit de déshydratation complète, puis 5,9 g d'alcool éthylénique distillant à 93°-94°.

Rendement : 65 p. 100.

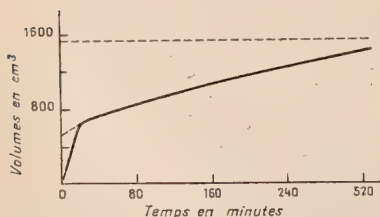


Fig. 8 — Courbe d'hydrogénation du mélange XI, XII.

Calculé pour C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O p. 100 :  
C, 76,86; H, 12,90. — Tr. :  
C, 76,45; H, 12,90.

$n_D^{20} = 1,449$ ; odeur agréable.

Spectre Raman. — 1 311 (2),  
1 384 (2), 1 446 (5), 1 656 (5),  
1 679 (7).

Hydrogénation : 10,5 g en solution dans l'alcool sont hydrogénés en présence de nickel de Raney. Le corps

absorbe régulièrement  $450 \text{ cm}^3$ , puis la vitesse d'hydrogénation diminue brusquement. Le volume total absorbé est  $1510 \text{ cm}^3$  égal à celui calculé pour la fixation de 2 H.

Spectre infra-rouge : la figure 9 représente le spectre du mélange XI, XII. Il présente les raies :

$1680 \text{ cm}^{-1}$  : vibration  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{H} \end{array} \text{C} = \text{C} \diagdown$

$1655 \text{ cm}^{-1}$  : vibration  $\diagup \text{C} = \text{CH}_2$

$882 \text{ cm}^{-1}$  : vibration en dehors du plan  $\diagup \text{C} = \text{CH}_2$

$832 \text{ cm}^{-1}$  : vibration en dehors du plan  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{H} \end{array} \text{C} = \text{C} \diagdown$

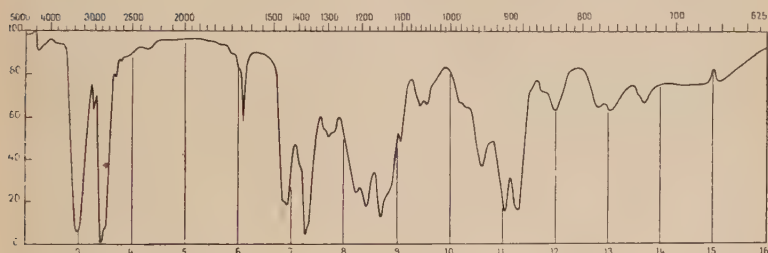


Fig. 9. — Spectre infra-rouge du mélange XI, XII.

Le mélange est ensuite hydrogéné jusqu'au changement de la vitesse d'hydrogénation. Le produit est distillé sous 13 mm. On élimine les produits de tête ; le reste distille à  $93^{\circ}$ - $94^{\circ}$ . Son spectre infra-rouge présente avec la même netteté les raies  $1680 \text{ cm}^{-1}$  et  $832 \text{ cm}^{-1}$ , mais les raies  $1655 \text{ cm}^{-1}$  et  $882 \text{ cm}^{-1}$  ont presque totalement disparu (fig. 10).

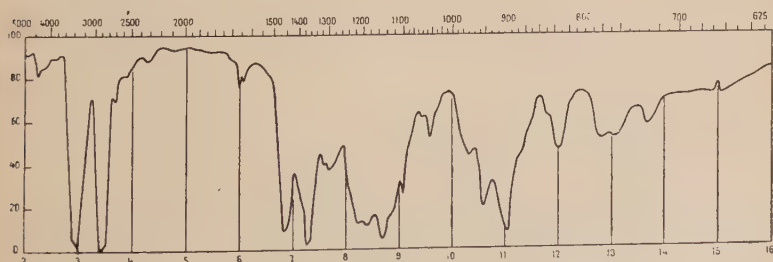


Fig. 10. — Spectre infra-rouge de XI et traces de XII.

Ozonolyse : on recherche l'aldéhyde formique dans l'eau du flacon laveur. L'action de la dimédone donne un précipité cristallin. F : 183°. L'ozonide détruit par la glace est neutralisé par une solution diluée de soude. On distille un tiers du liquide et dans le distillat on caractérise l'acétone par le nitroprussiate de sodium et par sa dinitro-2,4 phénylhydrazone. F : 128°.

Dosage de C = CH<sub>2</sub> par micro-ozonolyse : 6,6 mg (4,2. 10<sup>-5</sup> moles) sont dissous dans un mélange de 3 parties d'acétate d'éthyle et 2 parties d'acide acétique (3 cm<sup>3</sup>). On soumet à l'action de l'ozone pendant 3 minutes et on coule dans un mélange de 30 cm<sup>3</sup> de réactif de Bohle, 15 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré, 45 cm<sup>3</sup> l'eau. On complète à 100 cm<sup>3</sup> avec de l'eau.

On procède d'autre part à l'ozonolyse dans 3 cm<sup>3</sup> du même solvant d'un poids sensiblement égal d'un corps témoin de constitution analogue mais n'ayant pas de groupement terminal = CH<sub>2</sub>. On a pris le diméthyl-2,7 octanol-2.

Enfin, dans des fioles de 10 cm<sup>3</sup>, on met 9 cm<sup>3</sup> de réactif (réactif de Bohle + HCl + eau), 0,3 cm<sup>3</sup> de la deuxième ozonolyse et respectivement 0,2, 0,3, 0,4 cm<sup>3</sup>, etc. d'une solution titrée d'aldéhyde formique N/500. On complète à 10 cm<sup>3</sup>.

Au bout de 5 heures on compare les teintes ; la mesure a été faite photoélectriquement en utilisant une longueur d'onde de 0,6  $\mu$ . On trouve que la proportion de la forme contenant le groupement = CH<sub>2</sub> représente 27 p. 100 du mélange.

#### DIMÉTHYL-2,7 OCTANOL-2 :

Eb<sub>11</sub> = 86°; n<sup>20</sup><sub>D</sub> = 1,431.

Calculé pour C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O p. 100 : C, 75,88; H, 14,01. — Tr. : C, 75,67; H, 13,94.

Déshydratation : 11,3 g sont chauffés à 160° pendant 1 heure avec 1,7 g d'acide oxalique sec. On distille, sèche et redistille sous 753 mm. On obtient 8 g distillant à 158°-160°. Rendement : 80 p. 100. n<sup>20</sup><sub>D</sub> = 1,428.

Calculé pour C<sub>10</sub>H<sub>20</sub> p. 100 : C, 85,63; H, 14,37. — Tr. : C, 85,49; H, 14,44.

Sur ce produit de déshydratation sont effectuées les opérations suivantes.

Spectre infra-rouge (fig. 11).

Micro-ozonolyse : donne 28 p. 100 de la forme méthylénique.

Semi-micro-hydrogénation : 0,546 g sont hydrogénés en présence du nickel de Raney. Le corps absorbe rapidement 25 cm<sup>3</sup>, puis la vitesse d'hydrogénation diminue brusquement. L'hydrogénation cesse



quand le corps a fixé en tout  $90 \text{ cm}^3$  (volume théorique correspondant à  $2 \text{ H} : 87 \text{ cm}^3$ ).

Le résultat de l'hydrogénation totale bout à  $160^\circ\text{--}161^\circ$ , sous 763 mm.  
 $n_D^{20} = 1,415$ .

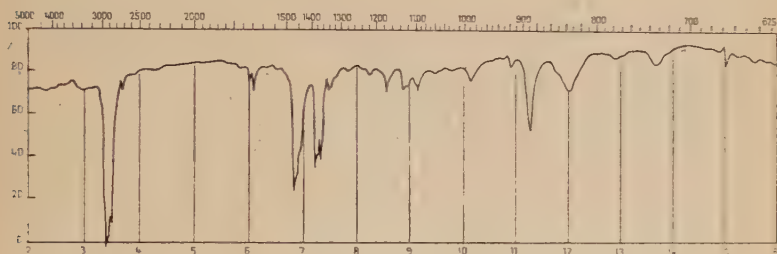


Fig. 11. — Spectre infra-rouge du mélange XIV, XV.

**Déshydratation complète du diméthyl-2,7 octane diol-2,7.** — 10 g du glycol sont chauffés pendant 3 heures en présence de 1,5 g d'acide oxalique à  $150^\circ\text{--}160^\circ$ . On distille, sèche et redistille sous 16 mm.

On obtient 6,3 g distillant à  $55^\circ\text{--}57^\circ$ .  $n_D^{20} = 1,450$ . Rendement : 80 p. 100.

Calculé, pour  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$  p. 100 : C, 86,95; H, 13,04. — Tr. : C, 86,90; H, 13,22.

Micro-ozonolyse : donne 47 p. 100 équivalent d'aldéhyde formique.

Spectre infra-rouge (fig. 12).

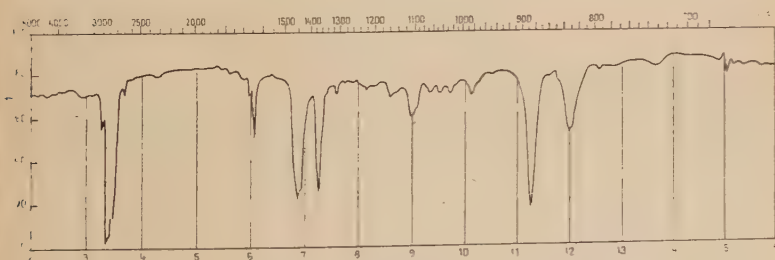


Fig. 12. — Spectre infra-rouge du résultat de la déshydratation complète du diméthyl-2,7 octane diol-2,7.

**Semi-déshydratation du diméthyl-2,7 octène-4 diol-2,7.** — 1° *Semi-déshydratation du cis.* — 10 g du glycol sont chauffés vers  $120^\circ\text{--}130^\circ$ , en présence de 1,5 g d'acide oxalique sec sous un vide de 13 mm. Le

liquide qui distille est séché et redistillé sous 15 mm. Faibles produits de tête. On recueille, entre 65° et 67°, 5,7 g d'un liquide odorant. Rendement : 60 p. 100.  $n_D^{20} = 1,460$ .

Calculé pour  $C_{10}H_{18}O$  p. 100 : C, 77,86; H, 11,76. — Tr. : C, 77,72; H, 11,69.

Hydrogénation : 0,425 g de ce dernier corps sont mis dans 5 cm<sup>3</sup> d'alcool et hydrogénés en présence de platine. L'hydrogénation s'arrête quand le corps a fixé 125 cm<sup>3</sup> (volume théorique pour 4 H : 123 cm<sup>3</sup>).

Spectre ultra-violet : maximum d'absorption pour  $\lambda = 237 \text{ m}\mu$  ;  $\varepsilon = 1\ 060$  et pour  $\lambda = 279 \text{ m}\mu$  ;  $\varepsilon = 883$ .

Spectre infra-rouge (fig. 13).

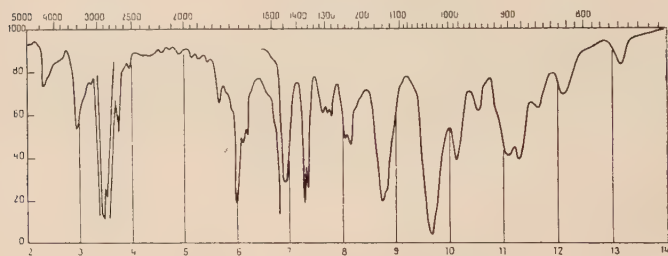


Fig. 13. — Spectre infra-rouge du mélange XX, XXI.

2° **Semi-déshydratation du trans.** — 7 g du glycol sont chauffés à 170° sous 50 mm en présence de 1 g d'acide oxalique. Le produit qui distille est séché et redistillé sous 18 mm. On n'observe pas de palier et on recueille la fraction qui passe entre 90° et 95°. On obtient 2,6 g. Rendement : 40 p. 100.

Calculé pour  $C_{10}H_{18}O$  p. 100 : C, 77,86; H, 11,76. — Tr. : C, 78,02; H, 11,85.

Spectre ultra-violet : maxima d'absorption pour  $\lambda = 237 \text{ m}\mu$  ;  $\varepsilon = 14\ 160$  et  $\lambda = 280 \text{ m}\mu$  ;  $\varepsilon = 4\ 840$ .

Spectre infra-rouge (fig. 14).

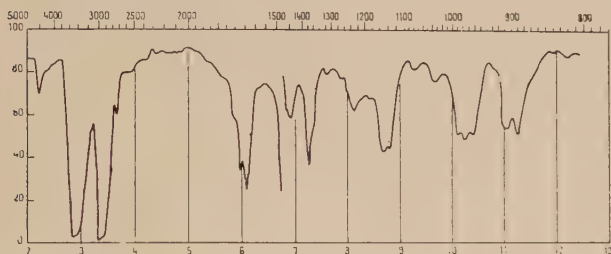


Fig. 14. — Spectre infra-rouge du résultat de la semi-déshydratation du trans diméthyl-2,7 octène-4 diol-2,7.

DIMÉTHYL-2,7 OCTATRIÈNE-2,4,6. — On utilise le mélange d'isomères obtenu par fixation de 4 H sur le diméthyl-2,7 octadiyne-3,5 diol-2,7.

3 g de ce corps sont mis en suspension dans l'éther anhydre. On ajoute par petites portions et en agitant 3 g de  $P_2I_4$ .

Au bout de 10 minutes on ajoute une solution de potasse, puis d'hyposulfite. On extrait à l'éther, sèche et distille sous 16 mm. Le corps passe entre  $70^\circ$  et  $75^\circ$ .  $n_D^{20} = 1,475$ .

Calculé pour  $C_{10}H_{16}$  p. 100 : C, 88,16; H, 11,84. — Tr. : C, 86,72; H, 11,78.

Ces résultats médiocres peuvent être attribués au fait que ce corps est très oxydable.

Spectre infra-rouge (fig. 15).

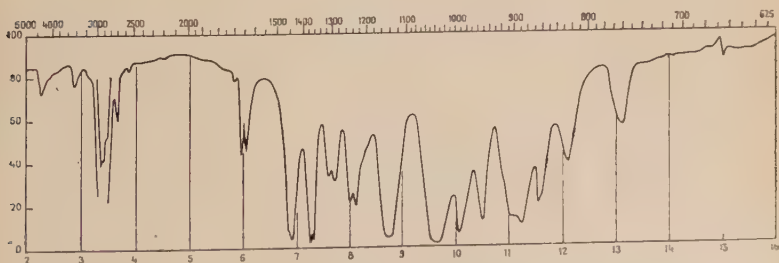


Fig. 15. — Spectre infra-rouge du diméthyl-2,7 octatriène-2,4,6.

DIMÉTHYL-2,7 OCTATÉTRAÈNE-1,3,5,7. — 17 g de diméthyl-2,7 octadiène-3,5 diol-2,7 sont mis dans un tricol avec 50 cm<sup>3</sup> de pyridine. Refroidir avec un mélange de glace et de sel. Mélanger d'autre part en refroidissant, 36 g de POCl<sub>3</sub> et 100 cm<sup>3</sup> de pyridine. Cette solution est lentement ajoutée à la première en agitant et en maintenant la température au-dessous de + 10°. On opère en présence de traces d'hydroquinone et dans atmosphère d'azote. Il y a formation d'un précipité abondant. On ajoute lentement de l'eau glacée jusqu'à dissolution du précipité. On extrait à l'éther, lave par une solution de HCl, puis de CO<sub>3</sub>NaH et enfin par l'eau. On distille dans atmosphère d'azote ; on recueille la fraction qui, sous 17 mm, passe entre 70° et 75.  $n_D^{20} = 1.490$ .

Spectre ultra-violet : présente trois raies à 271, 281 et 290 mμ, la raie centrale étant nettement la plus intense ( $\epsilon = 7.400$ ).

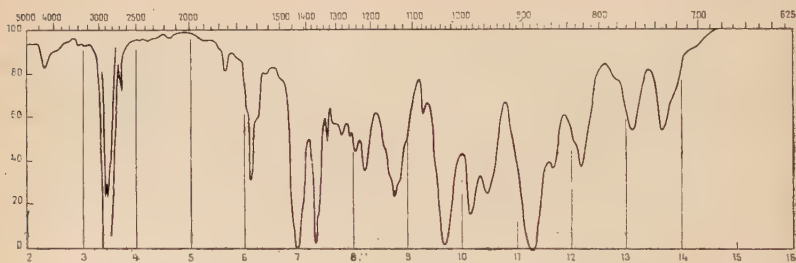


Fig. 16. — Spectre infra-rouge du diméthyl-2,7 octatétraène 1,3,5,7.

## CONCLUSION

Ce travail n'a pas eu la prétention d'étudier l'ensemble des propriétés d'un glycol diacétylénique conjugué symétrique ; il a toutefois montré que, par des techniques classiques et très simples, ce corps pouvait donner des réactions intéressantes.

1° L'étude de l'hydratation a montré que, dans ce cas, la triple liaison conjuguée donnait une  $\alpha$ -dicétone ; celle-ci, par déshydratation, fournit un composé furofurannique. Il est fort probable que cette réaction puisse se généraliser et permette de préparer un certain nombre de corps de cette série.

L'hydrogénation partielle de ce composé furofurannique produit l'ouverture de l'un des cycles et pourrait constituer un procédé intéressant de préparation des cétofuranes éthyléniques.

2° L'hydrogénation catalytique, effectuée en présence de catalyseurs sélectifs, a permis de fixer 4, 6 ou 8 atomes d'hydrogène et de préparer des glycols diéthyléniques, éthyléniques ou saturé, généralement sous forme d'un mélange d'isomères dont la plupart ont été séparés.

3° La déshydratation des corps précédents s'est révélée intéressante : la semi-déshydratation a conduit à des alcools non saturés très voisins des alcools pseudo-terpéniques ; la déshydratation totale a permis d'obtenir le triène et le tétraène symétriques.

Si ces résultats sont intéressants sur le plan théorique, ils ne le sont pas moins sur le plan pratique car je pense avoir montré que le méthylbutynol, corps dont la préparation est très aisée, doit être une excellente matière première de synthèse.

---



## LIVRES NOUVEAUX

---

**The chemical constitution of natural fats** (Constitution chimique des graisses naturelles), par T. P. HILDITCH, 3<sup>e</sup> édition, 1 vol. 664 pages. Chapman and Hall Ltd., Londres, 1956. Prix : 95 s.

Le Professeur T. P. Hilditch de l'Université de Liverpool présente une 3<sup>e</sup> édition de son livre *The Chemical constitution of natural fats* dont la 1<sup>re</sup> et la 2<sup>e</sup> édition remontent respectivement à 1940 et 1947.

Après une introduction qui passe en revue les graisses naturelles, l'auteur examine les composants acides des matières grasses de la flore et de la faune aquatique, puis les composants acides des matières grasses des animaux terrestres et des végétaux. Les glycérides des graisses végétales et animales font l'objet de plusieurs chapitres, qui sont suivis d'un chapitre sur la biochimie des graisses et d'un autre sur la constitution et la synthèse des acides gras individuels. Après l'étude des glycérides naturels et des alcools gras, l'auteur termine par un chapitre sur les techniques expérimentales pour l'analyse quantitative des graisses.

L'ouvrage, qui contient de nombreuses tables dans les divers chapitres, est utilement complété de divers index sur les graisses et les cires naturelles, sur les diverses familles de plantes, sur les acides gras et sur les glycérides.

Ces divers index sont indispensables et seront appréciés pour des recherches documentaires parmi une bibliographie très abondante se terminant fin 1954.

Le Professeur T. P. Hilditch nous offre une excellente encyclopédie dans un domaine où il possède une haute autorité. Ce livre, qui possède de nombreuses additions par rapport à l'édition de 1947, doit figurer dans la bibliothèque de tous ceux qui s'intéressent aux matières grasses.

A. W.

**Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)**, 4<sup>e</sup> édition, par E. MÜLLER, assisté de O. BAYER, H. MEERWEIN et K. ZIEGLER. Tome III. Physikalische Forschungs Methoden, Partie I, 1 vol., 954 pages, 448 fig. Georg Thieme, Stuttgart, 1956 Prix : D. M. 162.

Composé de 16 chapitres présentés par divers spécialistes, ce nouveau tome traite des sujets les plus variés, complétant ceux déjà publiés dans le tome III, 2<sup>e</sup> partie, déjà édité.

Un premier chapitre, par le Docteur W. Luck, concerne la thermodynamique appliquée à la synthèse organique avec des exemples choisis de préférence dans la chimie des hydrocarbures.

Le Professeur R. Huisgen expose ensuite la cinétique chimique en terminant par le cas des réactions en chaîne, si important dans le cas des polymérisations aboutissant aux macromolécules.

On doit au Docteur H. Kienitz les trois chapitres suivants, sur les déterminations des densités, des solubilités et des tensions de vapeur.

Le chapitre sur la détermination des masses moléculaires pour les petites molécules ne pouvait être mieux exposé que par le Docteur K. Rast, spécialiste bien connu.

Pour les masses moléculaires des macromolécules, le Professeur G. V. Schulz s'est adjoint le Docteur H. J. Cantow et le Docteur G. Meyerhoff.

La tension superficielle et l'activité de surface, par le Professeur K. L. Wolf et le Docteur R. Wolf font l'objet d'un court chapitre.

Les méthodes colorimétriques, présentées par le Docteur F. Becker et le Professeur A. Magnus sont traitées un peu trop sommairement, de l'avis des auteurs de cette encyclopédie, qui expriment de plus le regret du petit nombre de travaux publiés sur ce sujet depuis le décès de W. A. Roth.

L'emploi des modèles d'atomes pour la construction des molécules est traité par le Professeur G. Briegleb. A ce sujet, on ne saurait trop recommander la généralisation de ces constructions de molécules dans les laboratoires de synthèse organique : ces constructions font souvent apparaître des particularités moléculaires essentielles qui échappent totalement dans les formules écrites usuelles.

Un court chapitre sur le calcul des erreurs des mesures physiques, présenté par le Docteur Kienitz n'est pas sans intérêt.

Les méthodes microscopiques, parfois trop délaissées de nos jours, sont développées par le Professeur R. Mosebach.

Enfin, les deux derniers chapitres décrivent les méthodes modernes physiques de recherche : spectrométrie de masse (Docteurs J. Jenckel et E. Dörnenburg) et l'emploi des isotopes (Docteur H. Götte).

Il est inutile de recommander cette remarquable collection qui trouve sa place dans tout laboratoire qui s'intéresse aux méthodes de la Chimie organique.

A. W.

**Chimie physique nucléaire appliquée**, par Jacques ERRERA. 1 vol. de 226 pages, avec 69 figures ( $16,5 \times 25$ ). 2 100 fr. Masson et Cie, éditeurs, 120, bd Saint-Germain, Paris (VI<sup>e</sup>).

La réalisation des réactions nucléaires en chaîne, avec des énergies de millions de fois plus grandes, atome pour atome, que dans les réactions chimiques, ouvre une ère nouvelle où l'homme travaille avec le centre de l'atome. L'emploi des radioisotopes et l'utilisation de la chaleur créée lors des réactions nucléaires pour produire de l'énergie, sont les matérialisations les plus constructives de ces découvertes dans le domaine pacifique.

Cet ouvrage est précisément sorti à l'occasion du Congrès de Genève sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques. Il vise à fournir au lecteur une base de connaissances suffisantes pour lui permettre la lecture des ouvrages plus spécialisés. Il comprend deux parties :

La première débute par un rappel des notions générales sur l'atome, le noyau et les réactions nucléaires. On y trouvera ensuite une étude plus détaillée des réactions de fission et de fusion nucléaires. Cette partie se termine par une brève étude des réacteurs nucléaires et de la production d'énergie utilisable pour suppléer aux autres combustibles, soit comme moyen de destruction.

La seconde partie groupe l'ensemble des applications physico-chimiques des radiations nucléaires et les techniques nécessaires pour les utiliser. Parmi ces dernières, sont traitées la détection des radiations, les unités de mesure, la préparation des radioisotopes et les précautions à prendre pour leur utilisation. Enfin, une série d'exemples concrets, présentant un intérêt technique spécial, termine cette dernière partie.

### Divisions de l'ouvrage.

#### Première partie.

Généralités. — Réactions nucléaires. — Réactions de fission en chaîne. — Réactions de fusion (réactions thermo-nucléaires). — Applications militaires de l'énergie nucléaire.

## Deuxième partie.

Introduction. — Méthodes de détection des radiations nucléaires. — Mesure de l'activité des radioisotopes. — Préparation des radioisotopes. — Utilisation des isotopes stables et radioactifs. — Mesures de précautions à prendre en manipulant des matériaux radioactifs. — Applications de méthodes de chimie physique nucléaire en science pure et appliquée : Structure de matériaux étudiée par la diffraction de neutrons. Radiographie par rayons nucléaires. Gammagraphie. Usage des radioisotopes comme calibres d'épaisseur. Etude de l'état des surfaces : fissures, usures, etc... Emploi de radioisotopes pour l'étude des phénomènes de diffusion. Détection des courants liquides. Identification des matériaux. Analyse chimique au moyen de radiations nucléaires. Etude des réactions chimiques. Application en agriculture. Batteries atomiques. L'archéologie, la géologie et la radio-activité.

Conclusion. — Annexes. — Index des sujets.

**Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl).** 4<sup>e</sup> édition, par E. MÜLLER, assisté de O. BAYER, H. MEERWEIN et K. ZIEGLER. Tome IX. Herstellung und Umwandlung von Schwefel-, Selen- und Tellurverbindungen. 1 vol. 1 337 pages, 9 figures, 89 tables. Georg Thieme, Stuttgart, 1955. Prix : D. M. 218.

Ce tome concerne les combinaisons organiques contenant du soufre, du sélénium et du tellure.

L'importance des composés organiques contenant du soufre couvre un immense champ d'application : matières colorantes, produits pharmaceutiques, substances de protection des plantes (raticides, insecticides, fongicides), détergents, textiles artificiels, matières plastiques et caoutchouc, etc., sans oublier les intermédiaires et les composés de la Chimie biologique. Différents spécialistes se sont partagés la rédaction des divers chapitres qui se succèdent suivant les variations de valence du soufre : citons les Professeurs A. Schöberl, H. Böhme et O. E. Schultz et les Docteurs A. Wagner, J. Goerdeler, M. Quaedylied, F. Muth, H. Eckoldt, M. Bögemann, S. Petersen et H. Söll.

Les chapitres sur les composés organiques contenant du sélénium ou du tellure ont été rédigés par le Professeur H. Rheinboldt de São Paulo (Brésil). On est étonné du grand nombre et de la diversité des produits sélénisés et tellurés puisque près de 300 pages leur sont consacrés, alors que les dérivés sulfurés n'occupent que 900 pages dans cet important volume.

Cet ouvrage complète heureusement les tomes déjà parus dans cette Collection.

A. W.

**Analyse qualitative minérale**, par P.-E. WENGER, D. MONNIER et Y. RUSCONI. Préface du Professeur G. CHARLOT. 1 vol. 316 pages, avec de nombreux tableaux. Dunod, éditeur, Paris, 1956 (Relié toile sous jaquette). Prix : 2 300 fr.

La chimie analytique a pris au cours des dernières décades une place de plus en plus importante. Ses méthodes de raisonnement et de travail permettent aujourd'hui d'aborder de nombreux problèmes qui étaient du domaine de la chimie générale, de l'électrochimie ou de la chimie organique. Etre familiarisé avec les méthodes et les moyens qu'elle met actuellement en jeu constitue non seulement une arme pour le chimiste, mais encore une contribution très importante à la formation scientifique générale pour l'étudiant. Et ceci peut être particulièrement vrai en ce qui concerne l'analyse qualitative.

Parmi les livres, peu nombreux, d'analyse qualitative de langue française, l'ouvrage de Wenger, récemment publié chez Dunod peut être considéré comme un classique. Le lecteur y trouve clairement exposé un enseignement modernisé de la chimie analytique moderne et est amené progressivement, au cours de cet exposé, à l'effort intellectuel nécessaire.

Mais ce livre comporte aussi beaucoup de choses nouvelles : réactifs organiques, réactifs microchimiques, description des propriétés de tous les éléments, etc... Des constantes nombreuses, des tableaux de propriétés le complètent et l'illustrent. Il trouvera donc tout naturellement sa place entre les mains des étudiants des Ecoles et des Instituts de chimie et constituera une documentation fondamentale pour les chimistes de carrière qui auront intérêt à s'y référer.

P. I.

**Organo-metallic compounds**, par G. E. COATES, 197 pages. Methuen Ed., Londres, 1956.

Dans la série des *Methuen's Monographs on chemical subjects* vient de paraître le livre *Organo-metallic compounds*. Cet ouvrage constitue une rapide revue d'ensemble des différents composés organo-métalliques connus (où l'atome métallique est directement relié à un atome de carbone). Il s'attache surtout à l'étude de leur préparation (qui constitue la majeure partie de sa substance), à l'étude de leur structure (spatiale et électronique), de leur degré d'association... La réactivité chimique des premiers termes (alcalins, alcalino-terreux...) est envisagée.



Pour les autres familles, les oxydes, les hydroxydes, les chlorures ou les sels de sodium par exemple sont signalés.

Les différents groupes de la classification périodique des éléments servent de base logique au classement par chapitre des différents composés organo-métalliques étudiés.

L'auteur n'a pas traité les dérivés du phosphore, de l'arsenic et du silicium étant donnée l'extension prise par ces sujets, peu en rapport avec les dimensions restreintes de son ouvrage, ces éléments, il est vrai, n'ont pas un caractère très métallique.

Le livre se termine par un chapitre sur les dérivés métalliques du type cyclopentadiénique.

Les références bibliographiques placées à la fin de chaque chapitre sont relativement abondantes pour un ouvrage de cette taille et sont généralement très récentes.

Ce petit livre constitue une bonne mise au point condensée et intéressante du sujet traité.

P. CADIOT.

---

**Symposium sur les méthodes  
électrochimiques modernes d'analyse.**

PARIS 23-24 JUILLET 1957

*Un Symposium sur les méthodes électrochimiques modernes d'analyse* se tiendra à Paris, à l'occasion du Congrès International de Chimie pure et appliquée, les 23 et 24 juillet prochain.

Ce Symposium est placé sous l'égide de la Section de Chimie physique (Commission d'électrochimie et CITCE, commission affiliée), et de la Section de Chimie analytique (Commission des données électrochimiques).

*Pour tous renseignements, s'adresser :* Professeur G. CHARLOT, Ecole Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris (V<sup>e</sup>).

---

*Le Gérant : G. MASSON.*

---

DÉPÔT LÉGAL : 1957, 1<sup>er</sup> TRIMESTRE, N° D'ORDRE 2626, MASSON ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS, PARIS  
IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 3519. — 4-1957.

# ÉTUDE DES XANTHATES D'ALCOOL POLYVINYLIQUE ET DE CERTAINS DE LEURS DÉRIVÉS (\*)

Par A. NICCO

## SOMMAIRE

### I. — GÉNÉRALITÉS SUR LA XANTHATION.

Introduction.  
Préparation des xanthates.  
Influence de la nature de l'alcool  
Propriétés et dérivés.  
Xanthation de la cellulose.  
Mécanisme des réactions.  
Détermination du rapport de xanthation de la cellulose.

### II. — XANTHATION DE L'ALCOOL POLYVINYLIQUE.

Introduction.  
Traitements préliminaires de l'alcool polyvinyle.  
Propriétés des fractions obtenues.  
Xanthate d'alcool polyvinyle.  
Détermination du rapport de xanthation par dosage du sulfure de carbone.  
Réaction avec l'iode et préparation du disulfure.  
Réaction avec l'iode et détermination de  $\rho$ .  
Comparaison avec le dosage du sulfure de carbone.  
Autres réactions du xanthate.  
Décomposition du xanthate en solution neutralisée.

### III. — ÉTUDE DES FACTEURS DE LA XANTHATION.

Travaux antérieurs.  
Étude de la xanthation en solution.  
Expression de  $\rho$  en fonction des concentrations de soude et d'alcool polyvinyle.  
Vitesses de réaction.  
Xanthation en « phase solide ».  
Xanthation par l'hydroxyde de baryum.  
Xanthation par l'hydroxyde de tétraméthyl ammonium.  
Conclusions de l'étude de la xanthation.

---

(\*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le titre d'Ingénieur-Docteur et soutenue le 17 novembre 1955.

## IV. — DÉRIVÉS DU XANTHATE POLYVINYLIQUE.

Introduction.

Ester méthylique.

Ester benzylique.

Ester de l'acide glycolique.

Ester obtenu par action du chloracétamide N diéthylé.

Ester obtenu par action du chloracétamide N diphénylé.

Xanthamide de l'aniline.

Ester ponté obtenu avec un réactif difonctionnel.

Conclusion de l'étude des dérivés.

## V. — CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

## Généralités sur la xanthation.

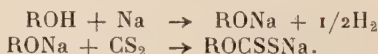
**Introduction.** — La réaction de xanthation des alcools est classique en chimie organique, mais le seul emploi vraiment industriel de cette réaction est la dissolution de la cellulose (viscose) en vue de la fabrication de fibres artificielles de cellulose régénérée. L'importance économique de cette industrie est énorme et n'a pas à être soulignée. Elle a donné lieu à de nombreuses études sur la xanthation des alcools en général, études dont le but était une meilleure connaissance de la xanthation de la cellulose.

**Préparation des xanthates.** — Les acides xanthiques sont des monoesters de l'acide dithiocarbonique répondant à la formule :

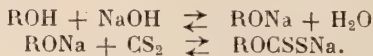


On les prépare en règle générale sous forme de xanthates alcalins. Deux méthodes peuvent être employées <sup>(1)</sup> <sup>(2)</sup> :

En milieu anhydre :



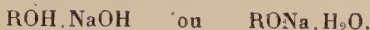
En solution aqueuse :



<sup>(1)</sup> E. HEUSER, *The Chemistry of Cellulose*, 1944.

<sup>(2)</sup> GEIGER, *Helv. Chim. Acta*, 1930, 13, 281.

Dans ce dernier cas,  $\text{RONa}$  n'est pas un alcoolate anhydre mais se trouve plus ou moins lié à quelques molécules d'eau. On écrit aussi :



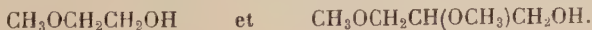
C'est un terme transitoire en équilibre avec la forme alcoolate. La réaction :



est exothermique dans le sens 1 et le rendement en xanthate à l'équilibre augmente à basse température tandis que la vitesse de réaction est fortement diminuée. Le xanthate formé est toujours accompagné de produits secondaires résultant de la réaction entre le sulfure de carbone et la base employée, la soude en général. Ces produits sont des thio-carbonates variés qui évoluent, de même que le xanthate, vers une décomposition totale en sulfure et carbonate <sup>(3)</sup>. Une oxydation peut faire apparaître d'autres produits, en particulier des perthiocarbonates et des polysulfures <sup>(4)</sup>.

L'emploi d'une autre base que la soude conduit au xanthate correspondant. Avec l'hydroxyde de baryum en particulier on obtient une solution de xanthate de baryum qui peut être débarrassée des produits secondaires par barbotage de gaz carbonique ; en effet, le carbonate de baryum précipite et peut être filtré, tandis que le sulfure de carbone et l'hydrogène sulfuré sont entraînés par le gaz carbonique <sup>(5)</sup>. Avec un hydroxyde d'ammonium quaternaire, les vitesses de réaction sont beaucoup plus grandes et en opérant à 0° les rendements en xanthate sont meilleurs <sup>(6)</sup>.

**Influence de la nature de l'alcool.** — Les monoalcools primaires en présence d'un excès de soude réagissent très facilement avec le sulfure de carbone <sup>(7)</sup> <sup>(8)</sup> <sup>(9)</sup>. Le glycol ordinaire, dialcool primaire avec hydroxyles voisins, réagit très mal ; il en est de même pour le glycérol <sup>(5)</sup> <sup>(10)</sup> <sup>(11)</sup>. Cependant leurs éthers méthyliques conservant un hydroxyle libre réagissent convenablement ; tels :



<sup>(3)</sup> HERRENT et JNOFF, *J. Polym. Sci.*, 1948, 3, 487 et 834 ; 1950, 5, 727.

<sup>(4)</sup> DANILOV GRAD, *J. Chim. Gén. URSS*, 1949 [7], 19, 1257.

<sup>(5)</sup> LIESER NAGEL, *Lieb. Ann.*, 1932, 495, 235.

<sup>(6)</sup> LIESER LECKZYK, *Lieb. Ann.*, 1936, 522, 56.

<sup>(7)</sup> MYLIUS, *Ber.*, 1862, 5, 974.

<sup>(8)</sup> FREDERICHs RENTSCHLER, *C. I.*, 1900, 1874.

<sup>(9)</sup> RAGG, *Chem. Ztg.*, 1908, 32, 630, 654, 677.

<sup>(10)</sup> BERL BITTER, *Cell. Chem.*, 1926, 7, 137.

<sup>(11)</sup> LEFORT HUGEL, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, 19, 172.

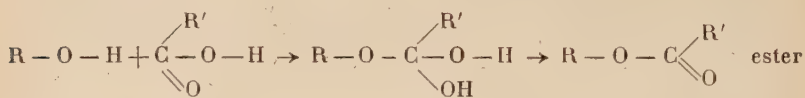


Les alcools secondaires réagissent également avec un rendement inférieur semble-t-il, ainsi le glycérol  $\alpha, \alpha'$  diméthylé <sup>(5)</sup> :

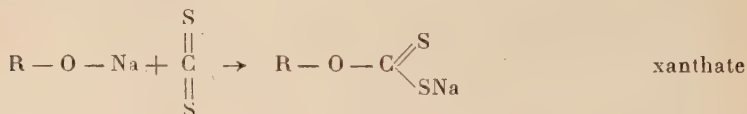


Les alcools tertiaires ne paraissent pas donner de xanthate, tel l'isobutanol tertiaire  $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$  <sup>(5)</sup>. Les phénols ne conduisent pas non plus à la formation de xanthate <sup>(5)</sup>.

Il semble donc que la xanthation s'effectue lorsque l'hydrogène de la fonction alcool est assez mobile pour former l'alcoolate, mais pas trop, pour que celui-ci ne soit pas fortement dissocié comme le sont les phénates alcalins. Dans les polyalcools, les hydroxyles voisins sont moins réactifs par suite des liaisons hydrogène possibles. On constate que la facilité de xanthation varie comme celle d'estérification par un acide organique dans la suite : « phénols-monoalcools primaires-monoalcools secondaires-polyalcools-alcools tertiaires », suite comportant des hydrogènes de moins en moins mobiles. Seuls les termes moyens, les plus faciles à estérifier par un acide organique subissent la xanthation. Ceci concorde avec l'analogie entre le mécanisme de l'estérification :



et celui de la xanthation :



selon les interprétations maintenant admises ; on remarque que l'oxygène de l'alcool n'est pas déplacé.

Les sucres, la cellulose peuvent être xanthés. Par suite de sa grande importance industrielle le xanthate cellulosique a donné lieu à de nombreux travaux auxquels nous nous référons plus loin. Comme nous le verrons également, l'alcool polyvinylique  $(\text{CHOH}-\text{CH}_2)_n$  peut subir la xanthation, avec quelques difficultés, dues sans doute au fait qu'il s'agit d'un alcool secondaire polyvalent.

**Propriétés et dérivés.** — Les xanthates de métaux alcalins et alcalino-terreux sont très solubles dans l'eau, peu ou pas dans les solvants organiques <sup>(11)</sup>. Tous les xanthates se décomposent rapidement par la réaction inverse de leur formation, donnant en milieu basique des thiocarbonates et sulfures, en milieu neutre ou acide du sulfure de carbone seul. Les solutions diluées sont fortement dissociées en ions et

se décomposent moins vite. Ils sont également assez stables à l'état anhydre. L'acide xanthique ROCSSH est libéré par un acide assez fort au pH 3 à 4. Il est peu soluble dans l'eau et se décompose très rapidement, régénérant à l'alcool et le sulfure de carbone.

Parmi les produits dérivés des xanthates, citons les xanthates métalliques <sup>(12)</sup>, les disulfures ou dixanthates <sup>(2)</sup> <sup>(13)</sup>, les esters xanthiques <sup>(14)</sup> <sup>(15)</sup> et les xanthamides <sup>(15)</sup>. Plusieurs de ces dérivés ont été préparés à partir du xanthate cellulosique <sup>(15)</sup> <sup>(16)</sup> <sup>(17)</sup> <sup>(18)</sup> <sup>(19)</sup> <sup>(20)</sup>.

**Xanthation de la cellulose.** — La réaction avec la cellulose présente un caractère particulier du fait qu'il s'agit d'une substance macromoléculaire polyalcoolique comme l'alcool polyvinylique. En outre, elle possède à l'état naturel une large proportion de zones organisées (cristallites) où les forces de liaisons intermoléculaires sont très importantes <sup>(1)</sup>. Par ailleurs la stabilité des groupes xanthates fixés sur une macromolécule varie avec leur dissociation électrolytique <sup>(21)</sup> <sup>(22)</sup>; celle-ci est diminuée par la présence des groupes voisins, et l'est d'autant plus que les groupes ionisables sont plus rapprochés, ce qui est le cas lorsque le rapport de xanthation augmente.

Les études de la xanthation de la cellulose, à l'état d'alcali-cellulose, ont montré que la vitesse d'absorption de la vapeur de sulfure de carbone est proportionnelle à sa pression partielle <sup>(23)</sup>; le sulfure de carbone liquide se comporte comme la vapeur à la pression de saturation à la température considérée. Par contre, l'influence de la teneur en soude est complexe; elle conditionne le gonflement et la réactivité de l'alcali-cellulose <sup>(1)</sup> <sup>(24)</sup> <sup>(25)</sup> et modifie la solubilité du sulfure de carbone. De la référence <sup>(23)</sup> nous avons pu déduire la quantité de sulfure de carbone absorbé par heure et par gramme de solution de soude; en admettant que cette vitesse de réaction soit proportionnelle à la concentration en soude et à la quantité de sulfure de carbone dissous (première réaction de la forme  $\text{CS}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$ ) on en déduit cette solubilité par rapport à celle dans l'eau pure prise pour unité (fig. 1).

<sup>(12)</sup> KATSUMOTO ATUKI, *Cell. Ind. Tokyo*, 1940, 16, 161.

<sup>(13)</sup> LIESEN, *Cell. Chem.*, 1929, 10, 156.

<sup>(14)</sup> TISCHENKO KOSTERNAYA, *J. Chim. Gén. URSS*, 1937, 7, 1366.

<sup>(15)</sup> ALEKSANDRU ROGOVIN, *Zhur. Obschei Khim.*, 1953, 23, 1199.

<sup>(16)</sup> B. P. 231 801 à 811.

<sup>(17)</sup> B. P. 248 246.

<sup>(18)</sup> DANILOV, *J. Chim. Appl. URSS*, 1949 [6], 22, 625.

<sup>(19)</sup> DANILOV, *J. Chim. Appl. URSS*, 1949, 19, 1059.

<sup>(20)</sup> FINK STAHN MATTHES, *Z. Angew.*, 1934, 47, 602.

<sup>(21)</sup> KOBAYESHI, *J. Chem. Soc. Jap. Ind. Chem. Section*, 1950, 53, 249.

<sup>(22)</sup> IKUMI KAGAWA, *J. Polym. Sci.*, 1951, 7, 421.

<sup>(23)</sup> GROTHJAHN, *Z. Electrochemie*, 1953 [4], 57, 305.

<sup>(24)</sup> BREGIET, *Mém. Serv. Chim. Etat*, 1949, 34, 157.

<sup>(25)</sup> G. CHAMPETIER, *Ann. Chim.*, 1933, 20 5.

Cette façon de procéder est nécessaire car la mesure directe de la solubilité est rendue impossible par l'entrée en réaction du sulfure de carbone.

La xanthation de la cellulose dissoute, soit à l'état de xanthate de sodium <sup>(2)</sup> <sup>(26)</sup>, soit dans une solution d'hydroxyde d'ammonium quaternaire <sup>(6)</sup> a également été étudiée. Elle ne présente pas d'intérêt

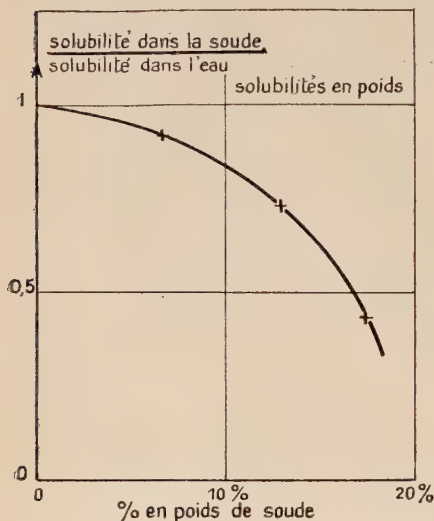


Fig. 1.

industriel, mais du point de vue théorique il est possible d'en tirer des éclaircissements importants sur la réaction de xanthation :  $\gamma$  est le nombre moyen de groupes xanthate par groupe celloglucane ;  $\gamma = 3$  correspond à 100 p. 100 d'hydroxyles xanthés. Le maximum de l'alcalicellulose xanthée à 20° est de 1 environ <sup>(23)</sup> (produit industriel soluble,  $\gamma = 0,5$  environ). Après dissolution dans une solution sodique, il est possible de poursuivre la xanthation par addition de sulfure de carbone et agitation ; des  $\gamma$  de 1,7 et 1,8 peuvent être atteints ainsi <sup>(2)</sup>. La cause de ce déplacement de l'équi-

libre réside vraisemblablement dans la rupture des forces de liaison intermoléculaires de la cellulose et la libération de ses hydroxyles bloqués dans le motif cristallin : les molécules mises en solution sont alors rendues totalement accessibles aux réactifs. Il en est de même pour la cellulose dissoute dans des solutions aqueuses de bases ammonium quaternaire. Par ailleurs celles-ci ont pour le sulfure de carbone un pouvoir dissolvant plus élevé et les vitesses de réaction y sont plus grandes, ce qui permet d'opérer à basse température, vers 0°, et d'améliorer ainsi le rapport de xanthation qui atteint  $\gamma = 2,7$  à 2,8 (maximum possible : 3) <sup>(6)</sup>. Ces solutions de cellulose à degré de xanthation élevé ne précipitent plus le xanthate par addition de saumure ou de méthanol <sup>(2)</sup> et <sup>(6)</sup>.

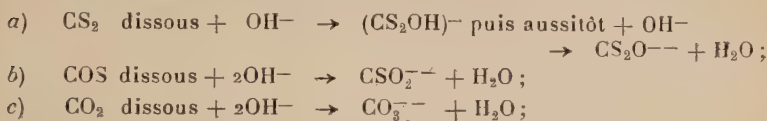
**Mécanisme des réactions.** — Nous décrirons les réactions en tenant compte des conditions imposées par la cinétique chimique aux réactions élémentaires successives.

<sup>(26)</sup> FAUST, *Ber.*, 1929 62, 2572.

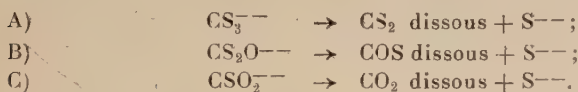
L'alcali-cellulose suffisamment pressée et défibrée a une grande surface de contact avec la vapeur et les vitesses de dissolution et de diffusion du sulfure de carbone sont assez grandes pour ne pas être un obstacle aux réactions suivantes un peu plus lentes (il en est de même pour une solution agitée avec du  $\text{CS}_2$ ). La solubilité du sulfure de carbone est de l'ordre de 0,2 p. 100. Le sulfure de carbone dissous réagit, d'une part avec la soude fixée en donnant le xanthate suivant une réaction exothermique et réversible :



d'autre part avec la soude libre en donnant des produits secondaires variés, liés par les relations réversibles suivantes :



et :



Ces réactions sont posées par analogie avec les réactions  $c)$  et  $A)$  qui sont bien connues. En présence d'un excès de soude la suite de réactions  $A-a-B-b-C-c$  conduit au carbonate et au sulfure, d'une manière irréversible. Le trithiocarbonate vermillon  $\text{CS}_3^{--}$  provient de la réaction  $A)$  jouant en sens inverse en présence de sulfure de carbone. La suite de réactions  $a-B-b-C-c$  et  $A')$ , inverse de  $A)$ , équivaut à la réaction globale suivante :



La première réaction qui déclenche la formation de produits secondaires est évidemment  $a)$ , dont la vitesse initiale serait environ le cinquième de celle de xanthation dans l'alcali-cellulose<sup>(23)</sup>. Par suite des solubilités plus grandes de COS et de  $\text{CO}_2$ , les vitesses des réactions  $B-b-C-c$  sont plus élevées que celles de  $A)$  et  $a)$ . Les thiocarbonates intermédiaires sont donc instables et difficiles à observer et à évaluer<sup>(3)</sup> et<sup>(27)</sup>; aussi, les réactions intermédiaires sont-elles toujours hypothétiques. Il n'est pas exclu que le xanthate se décompose partiellement d'une manière analogue en libérant  $\text{S}^{--}$ .

En définitive, par suite de la transformation rapide des produits, la réaction  $a)$  est pratiquement irréversible. La vitesse d'absorption du

<sup>(27)</sup> KITA TOMHISA, *Cell. Chem.*, 1929, **10**, 134.

sulfure de carbone peut être considérée comme la somme des vitesses de xanthation et de formation des produits secondaires, la première réaction étant réversible et limitée ( $1\text{NaOH}$  pour  $1\text{CS}_2$ ), la seconde pratiquement irréversible et continuant jusqu'à épuisement de la soude ou du sulfure de carbone ( $2\text{NaOH}$  pour  $1\text{CS}_2$ ). Cependant une autre interprétation a été proposée <sup>(23)</sup>. Les vitesses de formation du xanthate et des produits secondaires sont elles-mêmes fonction de la température, de la pression partielle et de la solubilité du sulfure de carbone, des teneurs en soude « libre » et en soude « fixée », et, par suite de l'équilibre avec la réaction inverse, du rapport de xanthation atteint.

**Détermination du rapport de xanthation de la cellulose.** — On part d'un poids connu de viscosse de teneur connue en cellulose.

Après précipitation et lavage du xanthate par une saumure on peut effectuer l'un des dosages suivants :

Dissolution dans l'eau, oxydation par l'eau de brome suivie du dosage gravimétrique de  $\text{SO}_4^{--}$  <sup>(28)</sup>. Dissolution et dosage volumétrique par l'iode (résultats plus forts que le précédent). Destruction par le zincate de sodium donnant  $\text{ZnS}$ , puis acidification et dosage par l'iode. Décomposition par l'acide sulfurique et volumétrie du sulfure de carbone <sup>(3)</sup> ou dosage sous forme de xanthate cuivreux <sup>(28)</sup> et <sup>(29)</sup>.

Après neutralisation à  $0^\circ$  à  $\text{pH}$  8 par l'acide acétique dilué (précédée d'une dilution à une teneur de 1 p. 100 en cellulose), addition de chloroacétamide N-diéthylé :  $\text{Cl} - \text{CH}_2\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ; lavage du précipité à l'eau, méthanol et éther, séchage, dosage de l'azote par Kjeldahl. Les résultats sont 5 à 10 p. 100 plus forts que les précédents <sup>(20)</sup>.

Pour les xanthates à  $\gamma$  élevés la précipitation par la saumure n'est plus possible et le dérivé obtenu par la deuxième méthode ne peut plus être lavé à cause de sa solubilité. Il ne reste plus que la méthode suivante : la solution diluée est versée peu à peu en agitant dans une solution à  $0^\circ$  d'iode et d'acide acétique dilué en excès; le disulfure précipité est lavé à l'eau, alcool et éther, séché, et le soufre dosé <sup>(2)</sup>. La solution diluée par du méthanol peut aussi être versée peu à peu dans une solution d'iode seul en gros excès de manière à transformer toute l'alcalinité en iodate et iodure <sup>(6)</sup>.

## Xanthation de l'alcool polyvinylique.

**Introduction.** — Ainsi que nous l'avons déjà indiqué, on peut s'attendre à ce que l'alcool polyvinylique réagisse mal avec la soude et le

<sup>(28)</sup> DORÉE, *The Methods of Cellulose Chemistry*.

<sup>(29)</sup> YOSHIOKA NAGANO, *Chem. High. Polym.* (Jap.), 1952, 9, 22 et 27.



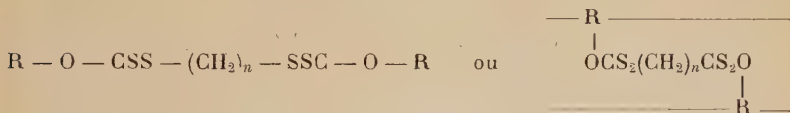
sulfure de carbone, ce qui se traduira par des rapports de xanthation :

$$\rho = \frac{\text{nombre d'OH ayant réagi}}{\text{nombre d'OH total}}$$

relativement bas. Ce rapport n'est autre que le rendement de la réaction de xanthation d'un alcool macromoléculaire. Les renseignements bibliographiques sur cette réaction sont assez rares. En 1927, une étude de l'alcool polyvinyle, produit alors nouvellement préparé, indique entre autres propriétés que la solution sodique réagit avec le sulfure de carbone pour donner un xanthate, sans aucune autre précipitation <sup>(30)</sup>. Des brevets japonais récents <sup>(31)</sup> couvrent la fabrication de fibres, soit de cellulose et alcool polyvinyle mélangés sous forme de solution de xanthate, soit de xanthate polyvinyle traité par des produits devant former des liaisons transverses, des « ponts », tels :



Ces pontages devraient conserver aux fibres d'alcool polyvinyle leurs propriétés mécaniques excellentes, même à l'état humide, grâce à la formation de ponts ester xanthique :



(R : chaîne polyvinyle).

Mais le brevet précise que ces fibres doivent être formalisées, ce qui laisse des doutes sur l'efficacité du pontage. D'ailleurs, la formalisation nécessite un chauffage en milieu acide et les esters xanthiques ne résisteraient pas à ce traitement <sup>(15)</sup>. On ne donne pas de renseignements par contre sur la préparation du xanthate et sur la composition des produits obtenus. La seule publication précise est celle d'auteurs japonais <sup>(29)</sup> qui ont étudié dans des conditions variées la réaction de xanthation de l'alcool polyvinyle. Leurs déterminations du rapport de xanthation paraissent cependant trop fortes par rapport à nos résultats. Il semble que c'est la méthode d'analyse qui est en cause, et nous l'examinerons plus loin (§ 5); les résultats de leur étude sont présentés au chapitre III. Des brevets français concernent des produits préparés à partir d'alcool polyvinyle, d'abord partiellement acétalisé et rendu insoluble dans l'eau, puis solubilisé sous forme de xanthate <sup>(32)</sup>; mais ils ne donnent pas de précision sur la composition des produits et ils n'ont pas reçu d'utilisation.

<sup>(30)</sup> HERMAN HAEHNEL, *B.*, 1927, 60, 1658.

<sup>(31)</sup> *Jap.*, 1950, 3 946; 1950, 2 579; 1951, 4 269; 1952, 162.

<sup>(32)</sup> B. F. 895 992 et 895 993.

En définitive, il semble qu'aucun produit à base de xanthate polyvinyle ait été fabriqué.

**Traitements préliminaires de l'alcool polyvinyle.** — L'expérience a montré que, comme l'alcool polyvinyle, les dérivés peu substitués que l'on prépare avec celui-ci sont en général très sensibles à l'eau. Il est difficile de les précipiter quantitativement et cette précipitation partielle s'accompagne d'un certain fractionnement ; on obtient ainsi des précipités qui s'agglomèrent en gels très difficiles à sécher et à analyser. Nous avons donc été conduits, sinon à fractionner l'alcool polyvinyle, du moins à préparer des fractions ne contenant que peu de molécules de poids moléculaires faibles dont la précipitation retardée est particulièrement gênante et facilite l'agglomération des flocons en gel. Nous avons utilisé l'alcool polyvinyle Rhône-Poulenc BS 10 et HS 10 (indice de saponification 10, ce qui correspond à 1 p. 100 d'hydroxyles acétylés) ; cet alcool polyvinyle est très hétérogène en poids moléculaires.

Le fractionnement par extraction ne s'étant pas révélé efficace, nous avons utilisé le fractionnement par précipitation d'une solution aqueuse, avec l'acétone de préférence à l'éthanol comme précipitant. L'alcool polyvinyle précipite lorsque la teneur en acétone en volume atteint 38 à 50 p. 100 alors qu'il faut 65 à 75 p. 100 d'éthanol. De nombreux facteurs influent sur l'efficacité du fractionnement et surtout la concentration en alcool polyvinyle au moment de la précipitation ; si elle est trop forte, plus de 2 p. 100, on provoque la précipitation en masse et le fractionnement est peu efficace ; ceci se produit surtout si on n'agite pas suffisamment. Une concentration trop faible, moins de 0,5 p. 100, rend longue et difficile la précipitation des fractions après la première. Entre 1 et 2 p. 100 le volume de solution reste raisonnable et la précipitation satisfaisante si l'on sépare la fraction après plusieurs minutes d'agitation.

La précipitation peut donner une masse gélatineuse élastique et tenace, ou des flocons gélatineux ou des flocons pulvérulents, suivant la concentration en alcool polyvinyle, sa composition en poids moléculaires, l'excès de précipitant ajouté, la température et l'agitation. En général, les masses gélatineuses obtenues sont pratiquement impossibles à sécher, donc à peser. Une quantité très faible peut être séchée à 100° sous vide sous forme de film (dosage de l'alcool polyvinyle d'une solution). Une quantité plus importante peut être séchée sous forme de poudre obtenue par une précipitation contrôlée en flocons pulvérulents séchables. On opère de la façon suivante : l'alcool polyvinyle dissous dans l'eau est amené au point de trouble (38 p. 100 d'acétone) par addition de mélange eau-acétone (45 à 60 p. 100 d'acétone) de telle façon que la solution contienne alors entre 0,6 et 0,9 p. 100 d'alcool polyvinyle. Cette solution est versée dans de

l'acétone pure en volume égal (teneur finale : 70 p. 100 d'acétone). On ajoute au besoin quelques centimètres cubes de solution 0.001 N d'électrolyte (chlorure de sodium ou de calcium), par litre. Après quelques minutes, la solution doucement agitée précipite l'alcool polyvinylique en flocons. Si la concentration en alcool polyvinylique est trop forte, il précipite un gel filamenteux ; si elle est trop faible, on risque d'obtenir un lait dans lequel le précipité est dispersé de façon très stable. Après une légère centrifugation, les flocons sont lavés à l'acétone pure trois fois, puis à l'éther anhydre. Le produit séché sous vide 24 heures se pulvérise facilement. Il suffit de très peu d'eau retenue pour provoquer l'agglutination en gel au séchage. L'obtention de flocons séchables est plus difficile avec les alcools polyvinyliques de composition trop hétérogène, mal fractionnés.

Le fractionnement a été effectué de la manière suivante :

Dissolution dans l'eau (4 à 6 p. 100 d'alcool polyvinylique). Dilution par addition progressive de mélange eau-acétone (45 à 60 p. 100 d'acétone en volume) avec agitation vigoureuse ; il ne doit pas précipiter de globules ou filaments gélatineux ; si cela se produit, c'est que le mélange ajouté est trop riche en acétone. Cette dilution doit amener la solution à 1-2 p. 100 d'alcool polyvinylique et 38 p. 100 d'acétone en volume. Précipitation d'une fraction par addition d'une quantité limitée de mélange précipitant, tenant 5 p. 100 d'acétone de plus que la solution, suivie d'une agitation vigoureuse pendant 10 minutes. La fraction sous forme de flocons gélatineux est séparée par centrifugation.

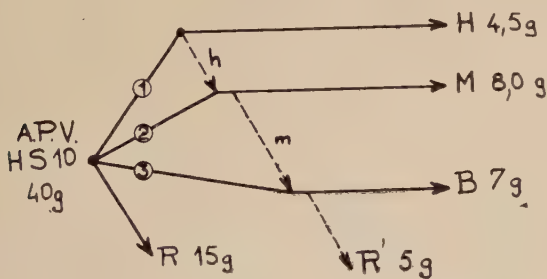


Fig. 2.

Le schéma de fractionnement (fig. 2) représente les opérations suivantes : de la première solution on précipite et sépare successivement trois fractions 1, 2 et 3 et la solution restante contient la fraction R. La fraction 1 est dissoute, amenée à 1 p. 100 d'alcool polyvinylique au point de précipitation ; on précipite H laissant en solution h. On réunit 2 et h en une solution de laquelle est précipité M. De même avec 3 et m on obtient B et R'.

**Propriétés des fractions obtenues. — POIDS MOLÉCULAIRE PAR VISCO-SIMÉTRIE.** — Nous avons utilisé une relation expérimentale entre viscosité intrinsèque et masse moléculaire<sup>(33)</sup>, cette dernière ayant été déterminée par osmométrie.

Si  $p$  représente le degré de polymérisation et  $m$  la masse moléculaire, on a les relations (à 25°) :

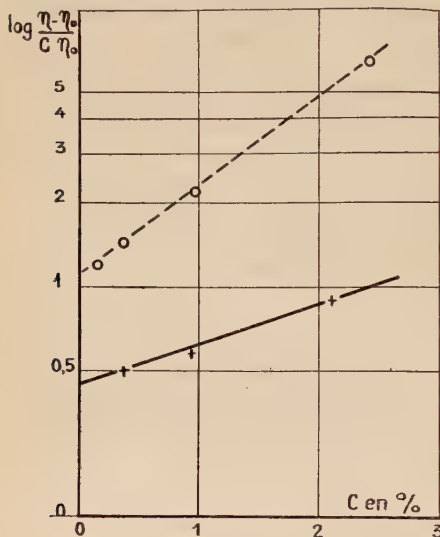


Fig. 3.

$\eta_i$  viscosité intrinsèque dans l'eau =  $2,0 \cdot 10^{-2} \cdot p^{0,5}$   
=  $3,0 \cdot 10^{-3} \cdot m^{0,5}$  avec :

$$\eta_i = \limite (c \rightarrow 0) \frac{\eta - \eta_0}{c \eta_0}$$

( $\eta$  viscosité solution ;  $\eta_0$  viscosité solvant ;  $c$  g d'alcool polyvinylique/100 cm<sup>3</sup> de solution).

Les mesures de viscosité ont été faites à 25° avec un viscosimètre de Baumé. En portant sur un graphique le  $\log \frac{\eta - \eta_0}{c \eta_0}$  en fonction de la concentration  $c$  on obtient sensiblement des droites dont l'extrapolation pour  $c = 0$  est aisée (fig. 3). On

vérifie aussi que la loi de Martin :

$$\frac{\eta - \eta_0}{c \eta_0} = \eta_i e^{\gamma \eta_i c}$$

représente assez bien les résultats :  $\gamma$  est le même à 5 p. 100 près.

Pour la fraction H,  $m = 130\,000$   $p = 3\,000$ .

Pour la fraction R,  $m = 26\,000$   $p = 600$ .

Les chiffres obtenus sont des masses moléculaires moyennes et pour R qui est forcément très hétérogène, la valeur trouvée est un renseignement grossier ; cela permet toutefois de constater d'une part que le fractionnement a été assez efficace, d'autre part que l'alcool polyvinylique de départ est pour au moins 30 p. 100 de degré de polymérisation inférieur à 600.

<sup>(33)</sup> VOGLER, *Helv. Chim. Acta*, 1952, 35, 869.

## INDICES DE SAPONIFICATION (I. S.).

Pour la fraction H, I. S. = 5,6 (0,5 p. 100 d'hydroxyles acétylés).

Pour la fraction R, I. S. = 16 (1,3 p. 100 d'hydroxyles acétylés).

Les fractions qui précipitent au début du fractionnement sont un peu moins acétylées que l'alcool polyvinyle de départ (I. S. = 10), ce qui est normal car l'acétylation augmente la solubilité dans l'acétone.

**Xanthate d'alcool polyvinyle.** — Le rendement de la réaction se traduit par le rapport de xanthation  $\rho$  p. 100. *A priori* on peut considérer que les groupes xanthate se distribueront sensiblement au hasard entre les groupes alcool vinylique, tous équivalents. Nous avons étudié la réaction avec l'alcool polyvinyle en solution sodique, 1 à 15 p. 100 de soude, à 20°. En fait quand la teneur en soude dépasse 8 à 10 p. 100 l'alcool polyvinyle précipite en gelée, surtout s'il est fractionné, et il se redissout par agitation avec le sulfure de carbone. Nous avons toujours employé un excès de sulfure de carbone.

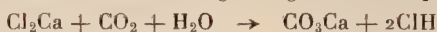
Après 1 à 4 heures de réaction la solution se colore en rouge par formation de trithiocarbonate. La solution obtenue, que nous appellerons solution S, additionnée goutte à goutte d'acide chlorhydrique normal montre, par la variation du  $pH$ , d'abord la neutralisation de l'excès de soude ( $pH$  13 à 14), puis la décomposition des thiocarbonates carbonate et sulfure de sodium ( $pH$  6 à 10) avec disparition de la teinte rouge, laissant une teinte jaune-vert pâle qui s'efface peu à peu au  $pH$  4 à 6, semblant indiquer la présence de xanthate. On ne peut faire de dosage de cette façon par suite de la décomposition rapide de l'acide xanthique<sup>(3)</sup>. Les essais de précipitation du xanthate par des solvants organiques ont été décevants : alcool, acétone, dioxane, pyridine. Lorsqu'on ajoute goutte à goutte l'alcool à la solution S on obtient à un certain moment un trouble, non de flocons mais de gouttelettes de coacervat, solution concentrée très visqueuse entraînant le solvant en partie, c'est-à-dire l'eau et aussi les sels dont on veut se débarrasser, thiocarbonates et sulfures ; même avec un excès de précipitant, les gouttelettes s'agglomèrent en une masse visqueuse qu'on ne peut laver ni sécher. D'autre part, on ne peut chauffer, ni faire de long traitement sans décomposition. En outre, cette précipitation est incomplète et il se produit un certain fractionnement de l'alcool polyvinyle. Les saumures ne précipitent pratiquement rien, sauf celle de sulfate d'ammonium. En effet, ce sel est très soluble, il réagit avec la soude en la neutralisant et sa solution concentrée a un pouvoir coagulant assez fort. Il est possible ainsi de séparer le xanthate polyvinyle et de le laver un peu. Cependant, le coagulat a une consistance gélatineuse et s'agglomère, ce qui limite l'efficacité du lavage. Nous avons trouvé qu'il n'était pas possible de laver complètement le xanthate de cette façon ; même après redissolution et une seconde précipitation, il reste



une quantité sensible de sulfure et thiocarbonate. Cependant, cette méthode a été employée dans le travail cité <sup>(29)</sup> et a permis d'obtenir de nombreux renseignements que nous discuterons plus loin.

L'emploi d'hydroxyde de baryum à la place de soude permet, par barbotage de gaz carbonique dans la solution S obtenue, de précipiter tout le baryum non xanthique et de détruire les thiocarbonates et sulfures tandis que le xanthate reste en solution. Le carbonate de baryum est filtré et la solution obtenue, jaune-vert pâle, ne renferme que du xanthate, car le barbotage de gaz carbonique est prolongé jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'hydrogène sulfuré. Nous avons pensé que la solubilité limitée de l'hydroxyde de baryum, 0,4 N à 20°, limiterait le rendement de la réaction.

Nous avons utilisé enfin, après xanthation à la soude, la neutralisation à l'acide acétique dilué suivie d'un barbotage prolongé de gaz carbonique à 0° pour éliminer l'hydrogène sulfuré, sans provoquer la décomposition du xanthate. La solution obtenue est jaune-vert pâle de pH 7, d'odeur alliacée. Le résultat est analogue par addition de saumure de chlorure de calcium et barbotage de gaz carbonique. La réaction :



se poursuit jusqu'à un pH de 6 environ, tous les sels de calcium ont alors été détruits sauf l'excès de chlorure et le xanthate, mais la carbonatation est très longue et peu pratique.

Les solutions neutralisées deviennent alcalines au bout de 1 à 2 jours car le xanthate se décomposant progressivement la base est libérée.

**Détermination du rapport de xanthation  $\rho$  par dosage du  $\text{CS}_2$ .** — Les méthodes de séparation du xanthate employées pour la cellulose au moyen de saumures ou de solvants sont difficilement applicables ici. Cependant, une solution de sulfate d'ammonium a été employée pour précipiter et laver le xanthate <sup>(29)</sup>. Celui-ci est ensuite dissous et une portion est analysée par décomposition dans l'appareil représenté (fig. 4).

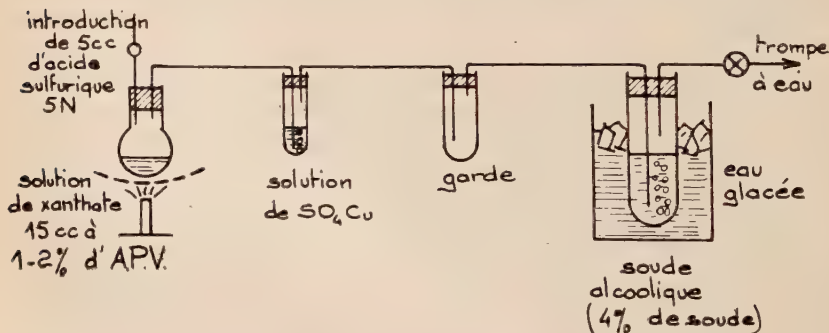
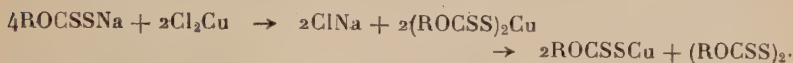


Fig. 4.

La solution de xanthate est additionnée d'un excès d'acide sulfurique et le sulfure de carbone dégagé par chauffage progressif est entraîné par un léger courant d'air, débarrassé de l'hydrogène sulfuré et absorbé ensuite par la soude alcoolique à 0°. Après 2 minutes d'ébullition légère de la solution d'alcool polyvinyle restante, la soude alcoolique est versée dans un volume égal de solution de chlorure cuivrique et d'acide acétique en excès à 0° :



Après agitation légère et repos de 5 minutes l'éthyl-xanthate cuivreux précipité est séparé dans un petit tube de centrifugeuse et lavé plusieurs fois à l'eau par remise en suspension dans le tube. Il est ensuite décomposé par l'acide nitrique, le nitrate cuivrique est évaporé à sec et redissous pour le dosage du cuivre par iodométrie. La précipitation de l'éthyl-xanthate cuivreux ne doit pas être faite en milieu trop alcoolique, sinon le précipité reste en dispersion colloïdale, ni en milieu trop aqueux, sinon l'éthyl-dixanthate formé en même temps se sépare sous forme d'huile retenant du précipité. Dans un dosage témoin 126,4 mg de sulfure de carbone ont été évaporés dans le ballon et le dosage a fourni 125 mg.

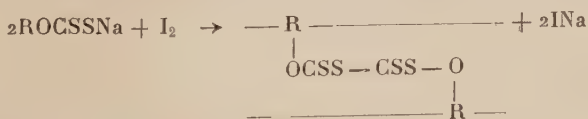
L'alcool polyvinyle de la solution de xanthate décomposé lors de l'analyse du sulfure de carbone est dosé ensuite par oxydation au bichromate comme pour la cellulose <sup>(28)</sup> :



Dans un dosage témoin d'une solution d'alcool polyvinyle on a trouvé 64 mg par séchage sous vide ; les mêmes, dosés par oxydation au bichromate, ont fourni 63 mg.

Des déterminations du sulfure de carbone et de l'alcool polyvinyle (APV), il résulte <sup>(29)</sup> le rapport  $\frac{\text{CS}_2}{\text{APV}}$ , et le rapport de xanthation  $\frac{44}{76} \cdot \frac{\text{CS}_2}{\text{APV}}$  que nous exprimerons en p. 100.

**Réaction avec l'iode et préparation du disulfure.** — L'iode effectuée l'oxydation du xanthate en disulfure (réaction générale des xanthates) :



(R radical polyvinyle).

Lorsque la solution S est neutralisée à l'acide acétique dilué, à 0°,

et soumise à un barbotage prolongé de gaz carbonique, les produits secondaires sont détruits et l'hydrogène sulfuré presque complètement entraîné. En versant alors, dans une solution d'iode en excès, le disulfure qui précipite peut être considéré comme pur, sans soufre coprecipité. Après lavage et séchage les analyses donnent des résultats cohérents et reproductibles. Des analyses complètes (soufre-carbone-hydrogène) ont montré que le produit avait bien la composition du dixanthate polyvinyle. La teneur en soufre permet de calculer le rapport de xanthation et par suite la composition théorique. Par exemple : calculé (avec  $\rho = 17,7$ ) p. 100 : S, 19,75 ; C, 45,50 ; H, 6,66 ; tr. : S, 19,7-19,8 ; C, 44,7-44,8 ; H, 6,38-6,40. Les teneurs en carbone et en hydrogène trouvées sont un peu faibles et nous avons constaté ce fait dans tous les composés à forte teneur en soufre.

L'obtention d'un produit utilisable pour l'analyse présente certaines difficultés. Si la solution de xanthate neutralisée est de concentration comprise entre 0,3 et 1 p. 100 en alcool polyvinyle et le rapport  $\rho$  supérieur à 8-10 p. 100 le disulfure précipite en flocons pouvant être lavés et séchés. Mais si la concentration est inférieure à 0,2 p. 100 la solution devient laiteuse et plus rien ne précipite ; par contre, avec une concentration trop grande, il se forme des gels difficiles à laver et à sécher. L'insolubilité dans l'eau résulte du « pontage » des macromolécules par des liaisons disulfure entre des groupes xanthate de deux molécules différentes. Avec une concentration faible en alcool polyvinyle, la réaction entre deux groupes xanthate d'une même macromolécule devient prédominante et de la solution laiteuse le produit formé ne précipite plus. Si  $\rho$  est inférieur à 8-10 p. 100, le produit est très sensible à l'eau et les flocons gonflent et s'agglomèrent.

Après lavage à l'acétone et à l'éther sec, séchage sous vide, le disulfure se présente sous forme d'une poudre fine. Cependant, si  $\rho$  est supérieur à 17-18 p. 100, le produit devient dur en séchant. Le disulfure est insoluble dans l'eau et dans les solvants ; il est gonflé par l'eau, mais d'autant moins que  $\rho$  est plus élevé. La coloration jaune très légère devient plus sensible pour les valeurs élevées de  $\rho$ , mais elle dépend beaucoup de l'état de finesse du produit. Quel que soit  $\rho$ , le produit est soluble dans les solutions alcalines diluées, avec rupture des liaisons disulfure et décomposition partielle des groupes xanthate comme pour le composé cellulosique analogue <sup>(2)</sup>.

**Réaction avec l'iode et détermination de  $\rho$ .** — L'iodométrie sur une solution de xanthate neutralisée et dépourvue de sulfures peut se faire par dosage direct ; si la quantité d'alcool polyvinyle de la solution est connue par ailleurs, on en déduit le rapport de xanthation. Le virage est net et le dosage facile, mais si la solution contient de l'hydrogène sulfuré il faut d'abord le chasser par barbotage de gaz carbonique ou le doser après addition d'acide sulfurique en excès et repos pour décom-

poser le xanthate. En fait, il est très difficile de se débarrasser complètement de l'hydrogène sulfuré sans décomposer partiellement le xanthate, surtout pour les rapports de xanthation élevés. Le dosage de l'hydrogène sulfuré en faible quantité dans un milieu contenant du sulfure de carbone n'est pas sûr. Nous avons essayé de fixer l'hydrogène sulfuré par une résine anionique forte (Dowex) comme cela a été fait pour la cellulose<sup>(34)</sup>. Mais la faible capacité de la résine conduit lors de l'élution à une solution très diluée. Par ailleurs, la résine est difficile à régénérer car il faut la débarrasser entièrement des anions sulfure et thiocarbonate : opération très longue par élution d'une solution sodique, tandis qu'en milieu acide  $\text{CS}_2$  et  $\text{SH}_2$  sont libérés et absorbés partiellement par les grains de résine ; en milieu basique ils repassent ensuite en solution. En définitive, l'iodométrie directe devient fort imprécise pour les valeurs de  $\rho$  supérieures à 14 p. 100, mais en dessous on obtient des résultats convenables en opérant de la manière suivante (a) :

*Dosage iodométrique* (valable pour  $\rho < 14$  p. 100). — La solution réactionnelle contenant une quantité connue d'alcool polyvinyle est refroidie à  $0^\circ$  et additionnée d'acide acétique dilué (12 p. 100) à  $0^\circ$ , en agitant. Lorsque la couleur rouge vire au jaune, on fait barboter du gaz carbonique pendant 30 minutes à 1 heure. On arrête le barbotage lorsque le gaz dégagé passant sur un papier à l'acétate de plomb ne le brunit plus en 3 minutes (on ajoute au besoin quelques gouttes de solution acétique). On obtient ainsi une solution jaune-vert clair, légèrement opalescente ; elle est dosée avec de l'iode 0,1 N.

Ce dosage nécessite une solution de teneur connue en alcool polyvinyle ; la teneur en a été déterminée par séchage sous vide à  $100^\circ$  pendant 30 minutes d'une petite quantité de la solution d'alcool polyvinyle employée pour la xanthation.

Le disulfure formé lors de la réaction précédente peut être séparé, lavé, séché et l'analyse du soufre permet de retrouver à quelques p. 100 près le résultat de l'iodométrie. Malgré les lavages à l'eau, le disulfure retient un peu d'acétate de sodium ; le dosage du soufre dans l'appareil de Grote permet de faire la correction. En effet, le résidu de la combustion est constitué de sulfate de sodium, ce qui a été vérifié par dosage sous forme de sulfate de baryum ; on en déduit la correction du poids de soufre et de disulfure. Le mode opératoire est le suivant (b) :

*Dosage pondéral* (pour  $\rho > 9$  p. 100). — Pour éviter toute décomposition du xanthate, nous avons neutralisé par l'acide acétique dilué comme précédemment, mais en se tenant en deçà de la neutralisation de façon que le pH ne descende pas au-dessous de 8. La fin de la neutralisation

(34) SAMUELSON GARTNER, *Acta Chim. Scand.*, 1952, 5, 596.



est effectuée par le gaz carbonique (1 heure à 1,30 h de barbotage à 0°) jusqu'à ce que la solution ne soit plus jaune mais vert clair opalescent. Il reste encore un peu d'hydrogène sulfuré qui fausserait le dosage iodométrique de 50 ou 100 p. 100. La solution est amenée à une concentration de 0,6 à 0,8 p. 100 en alcool polyvinyle et versée avec agitation dans un excès d'iode en solution à 0°. Le disulfure précipite en fins flocons qui sont centrifugés, lavés à l'eau distillée puis à l'acétone pure (4 ou 5 fois) enfin à l'éther sec 2 ou 3 fois. Ces lavages sont effectués dans le tube de centrifugeuse dans lequel le produit est séché ensuite sous vide pendant 24 heures au moins pour l'analyse du soufre.

Pour les valeurs de  $\rho$  supérieures à 14 p. 100 cette méthode nous a paru la meilleure, quoique assez longue. Les résultats peuvent être entachés d'une erreur de l'ordre de 3 à 4 p. 100. Il semble que les difficultés de détermination de  $\rho$  lorsque celui-ci est relativement élevé soient analogues à celles rencontrées pour la cellulose pour des valeurs de  $\rho$  de 40 à 60 p. 100 (1,2 à 1,8 groupes xanthate par motif celloglucane) obtenues en solution sodique <sup>(2)</sup> <sup>(26)</sup>.

En versant la solution sodique de xanthate (solution S) amenée à 1 p. 100 d'alcool polyvinyle, dans une solution d'iode en excès, la soude et les produits secondaires sont transformés par l'iode en iodate et soufre colloïdal, tandis que le disulfure précipite. Ce procédé (c) consomme beaucoup d'iode mais on est assuré, en opérant à 0°, de ne pas avoir de décomposition du xanthate. Le disulfure obtenu doit avoir le même rapport de xanthation que le xanthate de la solution S et certains auteurs ont opéré de cette façon avec la cellulose <sup>(6)</sup>. Remarquons qu'il n'est pas sûr *a priori* qu'il ne précipite pas du soufre avec le disulfure. L'expérience a montré par comparaison avec le procédé b) qu'il n'y a pas coprécipitation. Ainsi l'analyse du disulfure obtenu par les deux méthodes à partir d'une même solution a fourni : suivant b)  $\rho = 16,3$  p. 100 ; suivant c)  $\rho = 16,7$  p. 100. Ceci justifie la confiance que nous avons accordée à la méthode b).

En versant la solution S dans une solution d'acide acétique dilué contenant de l'iode en excès, à 0°, on réalise simultanément la neutralisation de la soude <sup>(2)</sup>. Mais alors la coprécipitation de soufre devient sensible et les résultats sont peu cohérents ; le lavage du soufre amorphe par du sulfure de carbone est inefficace.

**Comparaison avec le dosage du sulfure de carbone.** — La détermination de  $\rho$  par dosage du sulfure de carbone donne des résultats trop forts et le barbotage dans la solution de sulfate cuivrique décèle une petite quantité d'hydrogène sulfuré. Ceci montre que le lavage à la solution de sulfate d'ammonium était imparfait et que la solution contenait encore de l'hydrogène sulfuré et du sulfure de carbone non xanthique. Dans un cas où les différents dosages ont été effectués sur



une solution de xanthate séparé et lavé par la saumure à 0°, redissous et soumis à un barbotage de gaz carbonique, les analyses ont donné les résultats suivants : dosage iodométrique,  $\rho = 13,6$  p. 100 ; dosage du sulfure de carbone,  $\rho = 11,9$  p. 100 ; dosage du soufre,  $\rho = 10,3$  p. 100. Dans les mêmes conditions de xanthation, le xanthate simplement précipité, lavé et redissous avait donné <sup>(29)</sup>  $\rho = 16,2$  p. 100.

On ne peut incriminer une décomposition du xanthate pendant le barbotage de gaz carbonique, car dans les mêmes conditions d'analyse, il est facile de trouver des rapports de xanthation élevés, comme on verra plus loin, avec un xanthate préparé dans d'autres conditions.

**Autres réactions du xanthate.** — L'alcimétrie de la solution de xanthate est basée sur la réaction de décomposition suivante :



Le dosage en retour se fait après un repos au bain-marie de la solution additionnée d'acide. Les valeurs de  $\rho$  obtenues sont concordantes avec les déterminations précédentes dans le cas du xanthate de baryum et de la solution neutralisée par chlorure de calcium plus gaz carbonique, car les cations non xanthiques ont alors été précipités sous forme de carbonate (fig. 5, courbe 1).

Une solution de chlorure cuivrique donne avec la solution de xanthate un précipité brun floconneux de xanthate cuivrique qui vire à l'orangé vif en quelques secondes par formation de xanthate cuivreux et disulfure (réaction générale des xanthates). Si le rapport  $\rho$  n'est pas trop faible, on peut séparer le produit et le sécher après lavage à l'acétone et à l'éther ; il se conserve alors pendant plusieurs jours ; si on laisse les flocons quelques heures dans l'eau, ils noircissent, leur décomposition donnant du sulfure de cuivre. Si la solution de xanthate est un peu alcaline les flocons qui précipitent sont teintés en vert par l'hydroxyde cuivrique ; un lavage à l'acide acétique dilué fait apparaître leur couleur. Celle-ci est d'autant plus intense que  $\rho$  est plus élevé.

**Décomposition du xanthate en solution neutralisée.** — Si l'on suit par dosage iodométrique la décomposition d'une solution de xanthate exempte d'hydrogène sulfuré à la température de 20°, on obtient les résultats de la figure 5. La courbe 1 est relative à une solution traitée par le chlorure de calcium plus gaz carbonique. Le  $\text{pH}$  de la solution, 7 à 8, est cause de la vitesse relativement faible de décomposition. La courbe 2 est relative à une solution neutralisée par l'acide acétique en léger excès maintenant le  $\text{pH}$  au voisinage de 6, et soumise au barbotage de gaz carbonique jusqu'au départ de tout l'hydrogène sulfuré. Elle montre une décomposition régulière du xanthate avec, pour les

valeurs élevées de  $\rho$ , une vitesse de décomposition extrêmement rapide : ceci explique que cette méthode de détermination de  $\rho$  devienne déficiente dans ce cas. On remarque aussi que la vitesse de décomposition diminue plus vite que ne devrait le faire une réaction du premier ordre :

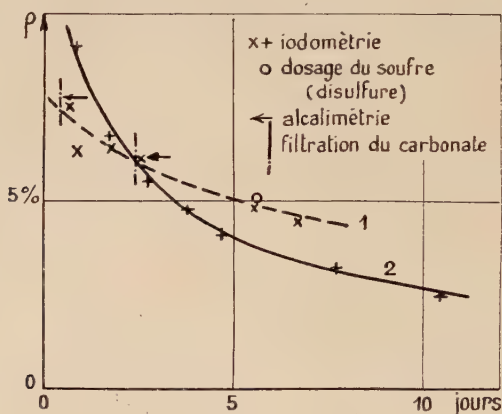


Fig. 5.

La réaction inverse ne joue plus par suite de l'hydrolyse immédiate du composé représenté par  $\text{RONa}$ . Avec  $C$ , concentration en groupes xanthate restants,  $t$  temps,  $A$  et  $a$  constantes, on devrait avoir :

$$C = Ae^{-at} \quad \text{ou} \quad \frac{dC}{dt} = -C \quad \text{ou} \quad \frac{d\rho}{dt} = -a\rho.$$

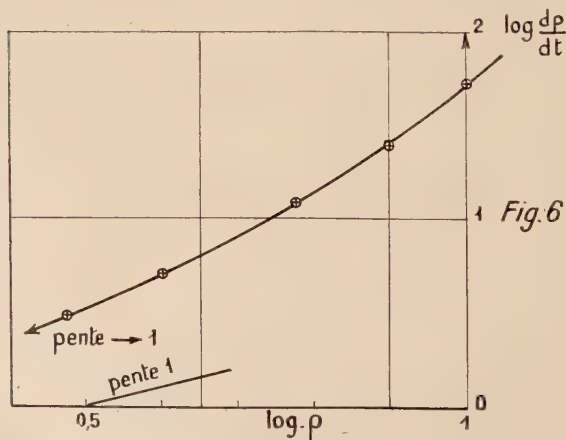
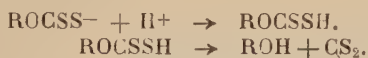


Fig. 6.

Si l'on représente  $\log \frac{d\rho}{dt}$  en fonction de  $\log \rho$ , on devrait obtenir une droite de pente égale à 1 ; en fait, on obtient une courbe dont la pente sera théoriquement égale à 1 pour  $\rho = 0$  (fig. 6) ; pour les valeurs de  $\rho$  considérées cette pente est 2,2 à 2,4. Pour le xanthate de cellulose, il a été trouvé des valeurs du même ordre de grandeur <sup>(21)</sup>. Cela semble traduire une diminution de la stabilité du xanthate avec l'augmentation de  $\rho$ . Cet effet peut s'interpréter comme le résultat de l'ionisation réduite des groupes xanthate liés à une macromolécule. L'augmentation de  $\rho$  et le rapprochement des groupes xanthate sur les macromolécules a pour effet une diminution de l'ionisation de ceux-ci et par conséquent de leur stabilité. Il est possible que l'hydrolyse du composé RONA libérant de la soude provoque une variation sensible du pH malgré l'effet tampon de la solution d'acide acétique-acétate de sodium. Le pH diminuant, il apparaîtrait l'acide xanthique dont la vitesse de décomposition est élevée :



La variation de pH en cours de décomposition et la grandeur de  $\rho$  peuvent être cause de la forme anormale de la décomposition, mais nous n'avons pas déterminé quel effet était prépondérant.

La décomposition en milieu neutre, ou acide, s'accompagne d'un dégagement de sulfure de carbone seul. En faisant barboter du gaz carbonique passant ensuite sur un papier à l'acétate de plomb on vérifie l'absence d'hydrogène sulfuré.

### Étude des facteurs de la xanthation.

**Travaux antérieurs.** — Le rapport  $\rho$  de xanthation dépend des divers facteurs de la réaction et principalement des suivants : température, temps de réaction, concentration du sulfure de carbone, concentration de l'alcool polyvinylique, concentration de la soude. L'étude déjà citée <sup>(20)</sup> a donné les résultats représentés par les figures 7 à 11.

Les figures 7, 8 et 9 sont relatives à l'étude de la xanthation « en phase solide », c'est-à-dire de l'alcool polyvinylique en fins flocons traités par une solution de soude et essorés. Ils titrent alors 20 à 25 p. 100 d'alcool polyvinylique. On remarque que la teneur en soude de l'alcool polyvinylique trempé et essoré est sensiblement proportionnelle à la teneur de la solution de trempage. On note également un maximum du rapport de xanthation pour la teneur de 100 g/litre de la soude de trempage qui s'explique par la diminution de solubilité du sulfure de carbone dans les solutions plus concentrées en soude. L'influence du temps de xanthation (fig. 8) montre également un maximum du rapport de

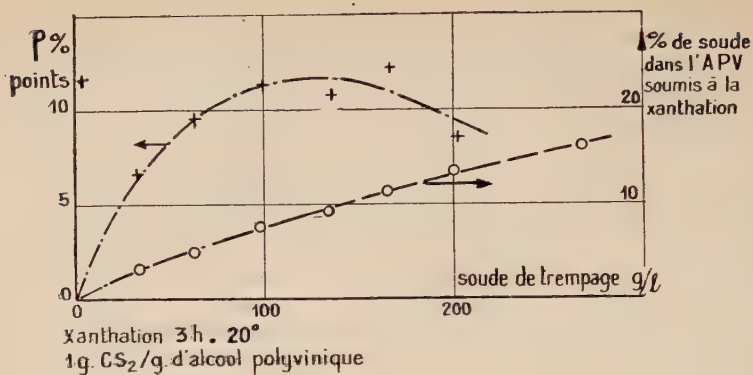


Fig. 7.

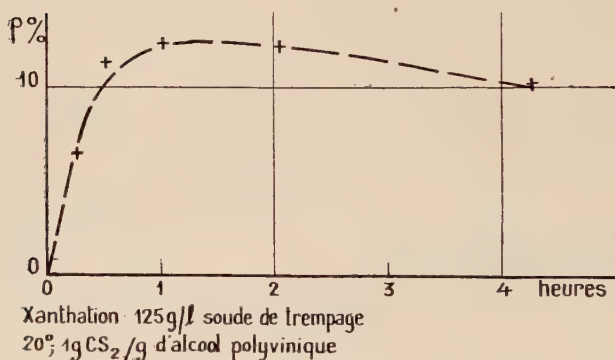


Fig. 8.

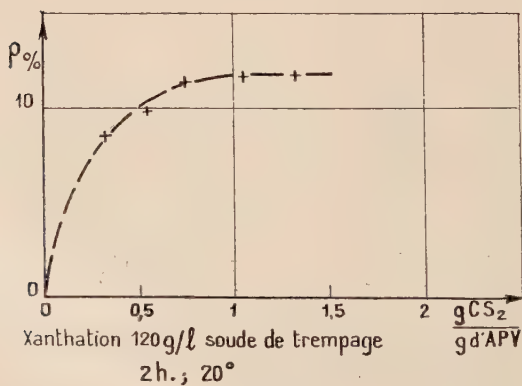


Fig. 9.

xanthation dû à la décomposition du xanthate lorsque tout le sulfure de carbone a été consommé. En effet (fig. 9), après 2 heures de xanthation,  $\rho$  plafonne à 11,5 p. 100 lorsque le rapport entre le sulfure de

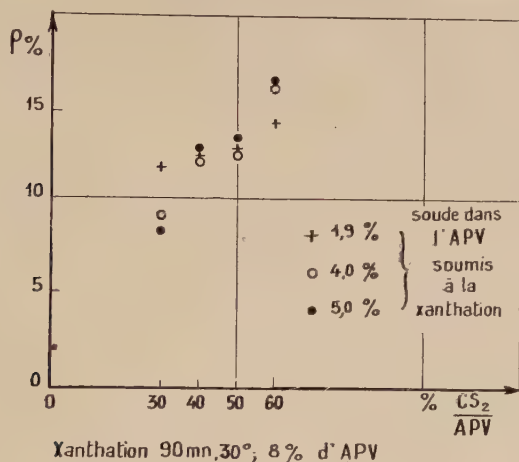


Fig. 10.

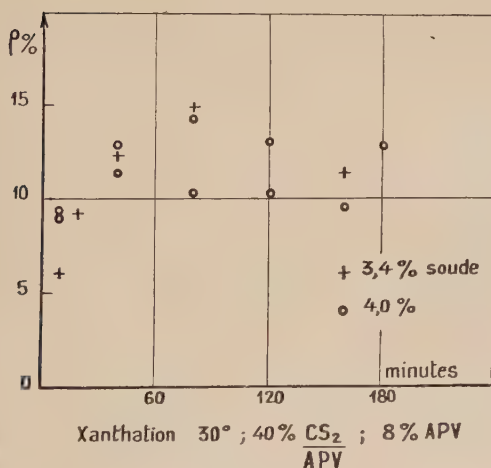


Fig. 11.

carbone ajouté et le poids d'alcool polyvinylique est supérieur à 1, ce qui indique que la solution est saturée en sulfure de carbone et qu'il y a un excès liquide. Avec  $\frac{CS_2}{APV} = 1$  le sulfure de carbone est en excès pen-



dant 2 heures seulement après lesquelles le xanthate se décompose (fig. 8).

Il est montré également que par trempage dans la soude alcoolique l'alcool polyvinylique retient plus de soude, réagit avec le sulfure de carbone avec une grande vitesse et donnerait un rapport de xanthation un peu plus élevé. Cet effet est dû sans doute à la solubilité beaucoup plus forte du sulfure de carbone dans la soude alcoolique que dans la soude aqueuse.

Les figures 10 et 11 sont relatives à la xanthation de l'alcool polyvinylique en solution. Le rapport  $\rho$  atteint des valeurs plus élevées. Les auteurs trouvent qu'après addition de soude et de sulfure de carbone en excès  $\rho$  peut atteindre 22,5 et 29 p. 100. Enfin, ils ont opéré avec des fractions d'alcool polyvinylique de degré de polymérisation très différent et montré que  $\rho$  ne dépendait pas de ce facteur.

**Etude de la xanthation en solution.** — Nous avons étudié la réaction dans les conditions suivantes : température de 20°, sulfure de carbone en excès, de façon qu'il en reste certainement à l'arrêt de la réaction : 5 fois la quantité théorique (par agitation, il faut le maintenir dispersé en gouttelettes dans la phase aqueuse qui en reste alors saturée), concentration en alcool polyvinylique de 1 à 4 p. 100.

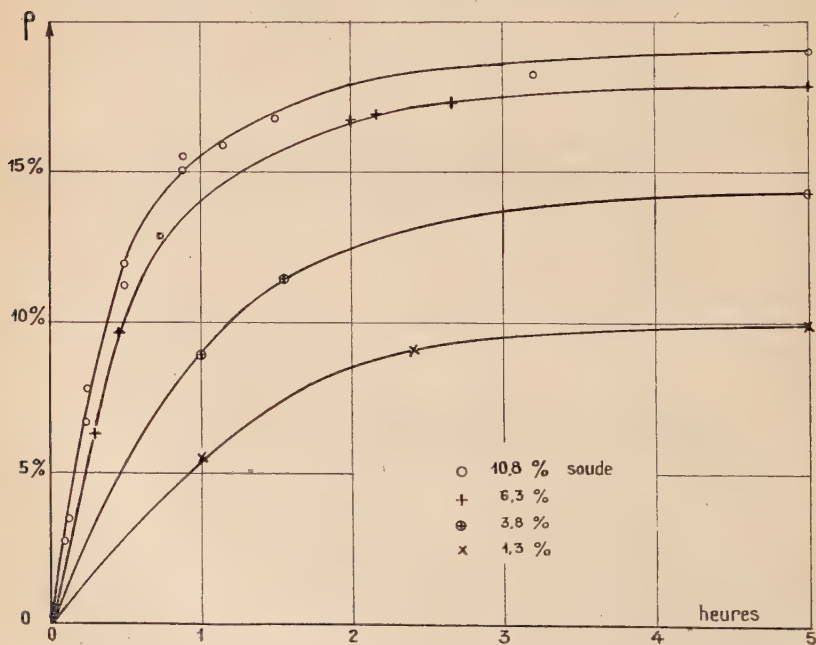


Fig. 12.

Dans ces conditions, nous avons étudié  $\rho$  en fonction du temps pour des solutions tenant 1,3-3,8-6,3-10,8 p. 100 de soude, soit respectivement 0,32-1-1,74-3,1 N. Le rapport  $\rho$  a été déterminé par dosage iodométrique ou pondéral et les résultats des mesures sont représentés par le graphique de la figure 12.

Chaque point a été obtenu de la façon suivante : une solution dosée à 8 p. 100 d'alcool polyvinylique est additionnée d'eau et de solution de soude de manière à obtenir les concentrations voulues ; le sulfure de carbone est ajouté et l'agitation maintenue à 20°. Au temps  $t$  la solu-

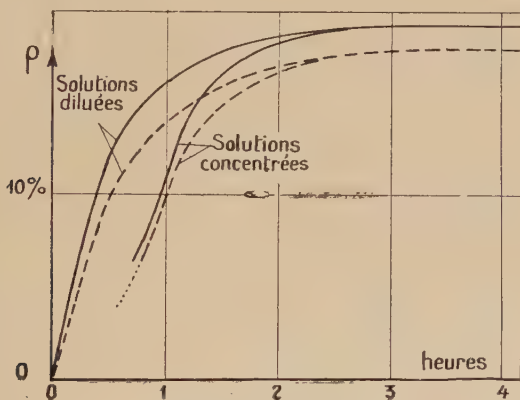


Fig. 13.

tion est refroidie à 0° et, après neutralisation à l'acide acétique et barbotage de gaz carbonique, comme il est décrit précédemment, on effectue le dosage iodométrique ou la précipitation du disulfure en vue du dosage du soufre. Les résultats conduisent aux remarques suivantes :

— avec 1,3 et 3,8 p. 100 de soude, et 4 à 5 p. 100 d'alcool polyvinylique il n'y a pas de coagulation de l'alcool polyvinylique et les résultats sont sans anomalie,

— avec 6,8 et 10,8 p. 100 de soude, nous avons opéré avec 1 p. 100 d'alcool polyvinylique ; en effet, une solution d'alcool polyvinylique à plus de 4 à 5 p. 100 se conserve mal, elle se coagule partiellement et lorsqu'elle est additionnée de soude pour obtenir les teneurs voulues dans ce cas, elle forme des caillots nécessitant 1 à 2 heures pour se dissoudre par agitation avec le sulfure de carbone. Cela se traduit par une courbe de xanthation anormale (fig. 13) avec retard de la marche de la réaction pendant la première heure et irrégularité des points obtenus. Une solution concentrée (7 à 8 p. 100 d'alcool polyvinylique) âgée de plusieurs semaines présente ce phénomène même

après dilution à 1 p. 100 d'alcool polyvinylique ; au contraire, conservée en solution diluée (2 p. 100), la solution donne des résultats reproductibles et sans anomalie ; le caillot formé lors de l'addition de soude se redissout en moins de 5 minutes. Il est possible de faire des solutions plus concentrées en partant d'alcool polyvinylique fraîchement dissous en ajoutant de la soude peu concentrée, 12 p. 100, à une solution à 12 p. 100 d'alcool polyvinylique,

— au bout de 4 à 5 heures  $\rho$  atteint une valeur maximum d'équilibre. En portant cette valeur de  $\rho$  en fonction de la teneur en soude

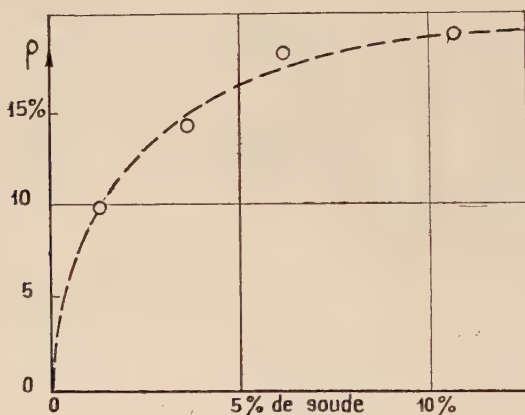
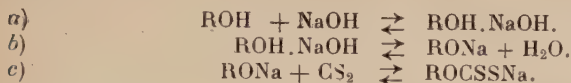


Fig. 14.

(fig. 14) il semble qu'il existe à 20° une valeur maximum que  $\rho$  ne peut dépasser, même avec des teneurs plus grandes en soude ; cette valeur de  $\rho$  est d'environ 20 p. 100.

**Expression de  $\rho$  en fonction des concentrations de soude et d'alcool polyvinylique.** — Dans les cas où la teneur en soude est faible, sa concentration molaire dans le milieu réactionnel est égale et même inférieure à celle en groupes alcool vinylique ; on doit s'attendre alors à ce que la concentration en alcool polyvinylique influe sur la valeur de  $\rho$  atteint à l'équilibre, et c'est ce que l'on constate effectivement ; par exemple avec 3,8 p. 100 de soude et 1 p. 100 d'alcool polyvinylique seulement, on trouve  $\rho = 17,3$  p. 100 (au lieu de 14,25 p. 100 avec 4 p. 100 d'alcool polyvinylique). Nous avons donc cherché une représentation de  $\rho$ , valeur à l'équilibre, en fonction de la teneur en soude de concentration molaire  $x$ , et de celle en groupes alcool vinylique de concentration molaire  $C$  ; une telle expression devrait permettre d'interpréter les résultats de xanthation dans des conditions variées.

Nous avons admis que les réactions pouvaient se représenter par les équations d'équilibre :



En appliquant la loi d'action de masse, on fait plusieurs approximations : on admet que la loi s'applique assez convenablement aux produits macromoléculaires dissous ; on néglige la formation de produits secondaires qui consomment de la soude ; la vitesse de cette réaction est en effet nettement plus faible que celle de la xanthation <sup>(23)</sup> ; au bout d'un temps assez long, elle finit cependant par devenir prépondérante ; on néglige la diminution de solubilité du sulfure de carbone avec les teneurs croissantes en soude. En fait, nous avons montré que cette solubilité est pratiquement constante jusqu'à 10 p. 100 de soude ; on néglige l'effet de l'ionisation du xanthate que nous examinerons plus loin.

Des équations a) b) c) résultent à l'équilibre les relations :

$$(1) \quad [\text{RONa}] = K_1[\text{ROH}][\text{NaOH}]$$

car  $[\text{H}_2\text{O}] = \text{constante}$  en solution aqueuse peu concentrée.

$$(2) \quad [\text{ROCSSNa}] = K_2[\text{RONa}]$$

car  $[\text{CS}_2] = \text{CS}_2$  dissous, est constante en présence d'un excès de  $\text{CS}_2$  liquide.

En posant  $[\text{NaOH}] = B$  on tire :

$$(3) \quad \rho = \frac{K_2}{K_2 + 1 + 1/BK_1} = \frac{K_2(x - B)}{(K_2 + 1)C}.$$

Il faut encore déterminer B en fonction de x et de C. La concentration totale en soude est :

$$(4) \quad x = [\text{NaOH}] + [\text{RONa}] + [\text{ROCSSNa}] = B + BK_1(K_2 + 1)[\text{ROH}],$$

soit  $K_1(K_2 + 1) = K$ , alors  $x = B + BK[\text{ROH}]$ .

De même pour l'alcool polyvinylque, la concentration totale est :

$$(5) \quad C = [\text{ROH}] + [\text{RONa}] + [\text{ROCSSNa}] = [\text{ROH}] + [\text{ROH}]KB.$$

En éliminant  $[\text{ROH}]$  on tire B :

$$(6) \quad B = \frac{K(x - C) - 1 + \sqrt{[K(x - C) - 1]^2 + 4Kx}}{2K}$$

qui porté dans l'une des relations (3) permet de calculer  $\rho$ .

En appliquant l'expression trouvée aux points :

$$\left\{ \begin{array}{l} x = 3,1 \quad (10,8 \text{ p. } 100 \text{ de soude}) \\ C = 0,7 \quad (3 \text{ p. } 100 \text{ d'alcool polyvinyle}) \\ \rho = 19,05 \text{ p. } 100 \end{array} \right\} \quad \left\{ \begin{array}{l} x = 1 \quad (3,8 \text{ p. } 100) \\ C = 0,24 \quad (1 \text{ p. } 100) \\ \rho = 17,3 \text{ p. } 100 \end{array} \right.$$

et résolvant par approximations successives, on trouve :

$$K_1 = 6,4; \quad K_2 = 0,25.$$

Appliquons ces valeurs des coefficients pour prévoir  $\rho$  dans des cas très différents et comparons avec l'expérience (tableau I). On constate que la concordance est relativement bonne tant que  $\rho$  est assez élevé; les différences sont de l'ordre des erreurs de détermination de  $\rho$ . Par contre, les valeurs calculées deviennent beaucoup trop faibles pour les basses valeurs de  $\rho$ ; cette discordance était prévisible puisque les constantes  $K_1, K_2$  ont été calculées à partir de valeurs élevées de  $\rho$ .

TABLEAU I

$x$ . . . . .	3,1	1,74	1	0,32
C . . . . .		1,24	1,12	1,065
$\rho$ calc. . . . .		16,9	13,4	5,2
$\rho$ mes. . . . .		17,7	14,25	9,85
C . . . . .	0,7	0,48	0,24	0,20
$\rho$ calc. . . . .	19,05	18,2	17,3	12,0
$\rho$ mes. . . . .	19,05	17,7	17,3	12,4

Admettant que la forme dissociée ne subit pas de décomposition mais la forme non dissociée seule, on peut adjoindre une équation de dissociation électrolytique :



$$(7) \quad [\text{ROCSSNa}] = k[\text{ROCSS}] \cdot [\text{Na}^+].$$

On est alors conduit à corriger la valeur de  $\rho$  pour tenir compte de l'influence de la concentration de  $\text{Na}^+$  sur la dissociation du xanthate et par là sur l'équilibre de xanthation. Posons :

$$(8) \quad r = \frac{[\text{ROCSS}] \text{ total}}{[\text{ROCSSNa}] \text{ non dissocié}} = 1 + \frac{1}{k[\text{Na}^+]} = 1 + \frac{1}{k(B + [\text{ROCSS}])}$$

ou :

$$r = 1 + \frac{1}{k[B + C\rho_1(r - 1)]}$$



si  $\rho_1$  est la valeur calculée par les expressions (3) et (6); la résolution de l'équation précédente donne  $r$  et  $\rho_2 = r\rho_1$  serait une évaluation meilleure du rapport de xanthation. En prenant :  $K_1 = 4$  ;  $K_2 = 0.25$  ;  $k = 14$  : on fait intervenir une influence non négligeable de la dissociation et on calcule les valeurs de  $\rho_1$  et  $\rho_2$  que l'on compare aux valeurs expérimentales dans le tableau II.

TABLEAU II

$x$ . . . . .	3,1	1,74	1	0,32
C . . . . .		1,24	1,12	1,065
B . . . . .		0,76	0,32	0,074
$\rho_1$ . . . . .		15,8	12,05	4,60
$\rho_2$ . . . . .		17,3	14,70	7,7
$\rho$ mes. . . . .		17,7	14,25	9,85
C . . . . .	0,7	0,48	0,24	0,20
B . . . . .	2,45	1,32	0,81	0,22
$\rho_1$ . . . . .	18,5	17,3	16,0	10,4
$\rho_2$ . . . . .	19,05	18,25	17,4	13,8
$\rho$ mes. . . . .	19,05	17,7	17,3	12,4

La concordance devient ainsi un peu meilleure. Les relations (3) (6) et (8) fournissent en définitive  $\rho(x, C)$  et les résultats du calcul peuvent

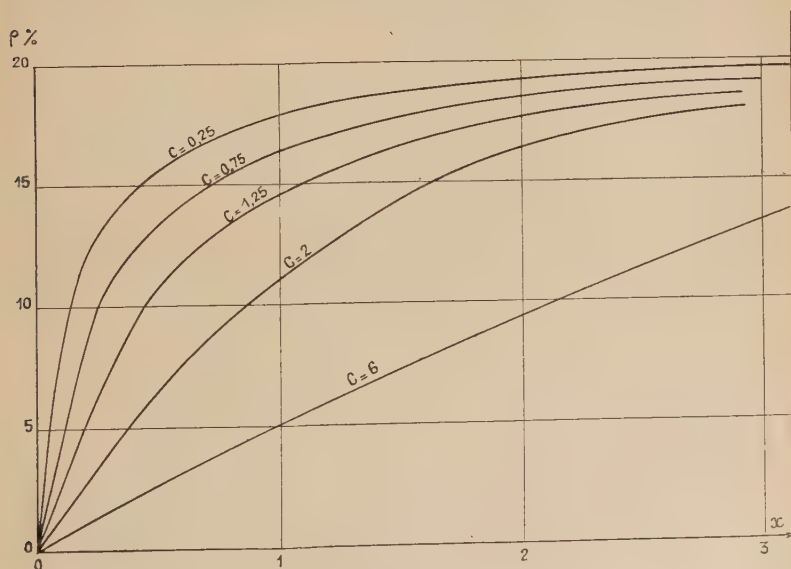


Fig. 15.

être représentés par une famille de courbes (fig. 15). La courbe  $C = 6N$  correspond à la xanthation « en phase solide » dont il sera parlé plus loin.

**Vitesses de réaction.** — L'imperfection des mesures rend aléatoire une étude de la cinétique de la réaction de xanthation. Nous avons toutefois essayé de comparer les vitesses initiales de xanthation dont le calcul élémentaire est très simple. Les vitesses de xanthation au temps 0 seraient proportionnelles à la concentration  $[RONa]$  initiale,

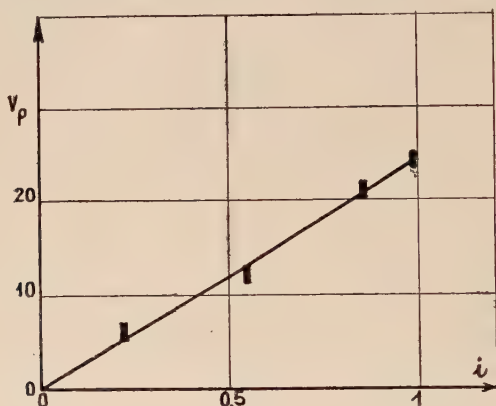


Fig. 16.

et la vitesse d'augmentation de  $\rho$  proportionnelle au rapport  $i = \frac{[RONa]}{C}$  qui n'est autre que l'indice de soude fixée par hydroxyle. Or  $[RONa] = x - B$  au début lorsque  $\rho = 0$ , et l'équation :

$$K_1 B^2 + B[K_1(C - x) + 1] - x = 0$$

détermine la valeur de  $B$  initiale, en utilisant  $K_1 = 4$ . Les courbes de la figure 12 permettent de déterminer approximativement  $V_p$ , vitesses initiales d'augmentation de  $\rho$  en p. 100 par heure. Ces  $V_p$  devraient être proportionnelles aux  $i$  calculés. La figure 16 représente  $V_p$  en fonction de  $i$ ; la proportionnalité est vérifiée d'une façon assez satisfaisante pour des valeurs très différentes de  $x$  et de  $C$ .

**Xanthation « en phase solide ».** — Par analogie avec la xanthation industrielle de la cellulose nous avons essayé de faire réagir le sulfure de carbone sous vide sur l'alcool polyvinyle en poudre, gonflé par un séjour de 3 heures dans la soude à 20 p. 100 dans laquelle il est insoluble. Une minute après l'introduction du sulfure de carbone les grains

d'alcool polyvinylque se collent en une masse gélatineuse qui ne peut réagir de manière homogène et dont on ne peut séparer le xanthate par l'alcool comme pour la cellulose <sup>(13)</sup>. Nous avons essayé la réaction après séchage partiel sous vide de l'alcool polyvinylque gonflé de soude et essoré. L'agglomération est retardée de 5 minutes et donne une masse gélatineuse qui devient rouge foncé après 1 heure. Dissous dans l'eau et neutralisé le produit révèle un degré de xanthation de  $\rho = 10,6$  p. 100. Si au lieu d'alcool polyvinylque précipité en poudre, on l'emploie en flocons comme dans la référence <sup>(29)</sup> on obtient après essorage un produit sodé qu'il est possible d'émietter. La xanthation se déroule alors plus régulièrement, mais les rapports de xanthation que nous trouvons sont plus faibles que ceux trouvés antérieurement <sup>(29)</sup>. Nous avons déjà indiqué que la cause de cette discordance se trouvait dans la méthode d'analyse.

Par exemple, les flocons d'alcool polyvinylque gonflé d'eau (31 p. 100) sont traités par la soude à 120 g/litre (10,8 p. 100 en poids) pendant 2 heures, puis essorés à la composition : alcool polyvinylque, environ 25 p. 100 ; soude, 8 p. 100. La xanthation pendant 1,30 h avec un excès de sulfure de carbone à 20° n'atteint sans doute pas l'équilibre et donne les résultats suivants pour  $\rho$  : d'après <sup>(29)</sup> par dosage du sulfure de carbone, 12,6 p. 100 ; même dosage après un long barbotage de gaz carbonique, 8,5 ; dosage du soufre dans le disulfure, 7,1 ; valeur calculée (fig. 15), 9,55. La valeur calculée est voisine de celle mesurée, ce qui est satisfaisant étant donné la forte concentration d'alcool polyvinylque qui rend l'application du calcul assez aléatoire.

**Xanthation en présence d'hydroxyde de baryum.** — La solubilité réduite de la baryte limite à 0,4 N la concentration que peut atteindre à 20° la solution en présence d'un excès de baryte. La vitesse de réaction est alors faible. Après 5 heures la solution est neutralisée par barbotage de gaz carbonique à 0° jusqu'à élimination complète de l'hydrogène sulfuré. Le dosage iodométrique fournit des valeurs de  $\rho$  de 13,5 à 14 p. 100, voisines de celles prévisibles pour la même concentration moléculaire de soude. L'expression de  $\rho$  pour  $B = 0,4$  donne  $\rho = 15,7$  p. 100.

**Xanthation en présence d'hydroxyde de tétraméthyl-ammonium.** — La solution employée d'abord est peu concentrée en hydroxyde : 5 p. 100 soit 0,55 N. L'alcool polyvinylque pulvérulent s'y dissout lentement. Par addition de sulfure de carbone en excès à — 10° avec agitation la coloration apparaît rapidement et après 4 heures la solution est rouge. Diluée 6 à 8 fois avec de l'alcool de manière à abaisser la concentration en alcool polyvinylque à 0,5 p. 100 environ, la solution limpide est versée peu à peu à 0° dans une solution d'iode en excès ; les flocons formés sont centrifugés, lavés à l'eau et à l'acétone, séchés

sous vide sur anhydride phosphorique. Le disulfure obtenu est un peu jaune, insoluble dans l'eau et dans les solvants, soluble en solution diluée de soude. Il est rapidement décomposé par les acides et la chaleur. L'analyse du soufre fournit :  $\rho = 26,2$  p. 100. En opérant de même avec une solution basique à 12 p. 100, soit 1,25N, on obtient :  $\rho = 31,5$  p. 100.

L'hydroxyde de tétraméthyl-ammonium permet donc d'atteindre des rapports de xanthation plus élevés que la soude, mais bien inférieurs à ceux obtenus dans les mêmes conditions avec la cellulose, soit 80 à 90 p. 100 (6).

**Conclusions de l'étude de la xanthation.** — L'expérience a montré, en accord avec le calcul, que le rapport de xanthation croît lorsque la teneur en soude augmente (dans certaines limites) et la concentration en alcool polyvinylique diminue dans le milieu réactionnel. Cependant, le calcul fournit une valeur maximum de  $\rho$  à 20° :

$$\rho = \frac{K_2}{K_2 + 1} = 20 \text{ p. 100}$$

dans les meilleures conditions de concentrations ; or, c'est justement ce qu'avait suggéré l'expérience (fig. 14). Avec 10,8 p. 100 de soude on peut obtenir  $\rho = 19$  p. 100, il est donc inutile d'employer des teneurs en soude plus élevées, ce qui concorde avec les résultats antérieurs (29).

Cette étude conduit à penser que l'interprétation de la réaction de xanthation utilisée pour le calcul est, malgré ses imperfections, sans doute très voisine de la réalité. Il a été ainsi possible de déterminer une valeur du coefficient  $K_1$  de fixation de la soude sur l'alcool polyvinylique. Il est à remarquer, comme l'indiquent les valeurs de  $i$  (fig. 16), que cette fixation serait très importante. Or, il semble peu vraisemblable que l'alcoolate se forme dans une telle proportion ; il se pourrait que la forme intermédiaire hydratée entre déjà en réaction avec le sulfure de carbone, la valeur trouvée pour  $K_1$  se rapportant à la réaction (a) seule et non au groupe de réactions (a) et (b) comme il a été supposé (chapitre III). A part cela rien ne serait changé au calcul, mais ce n'est là qu'une hypothèse.

En comparant la xanthation de l'alcool polyvinylique avec celle de la cellulose, il apparaît que la réaction est plus difficile pour le premier et fournit des rapports de xanthation plus faibles. Enfin, on voit qu'il suffit d'une teneur relativement faible de soude pour obtenir une valeur de  $\rho$  notable ; or, dès que  $\rho$  atteint 5 ou 6 p. 100 la solution d'alcool polyvinylique, même concentrée, se conserve sans se gélatiser rapidement comme le fait une solution pure à la température ambiante. Ceci pourrait servir à stabiliser les solutions d'alcool polyvinylique

utilisées au filage de fibres genre vinyon. Il y aurait cependant l'inconvénient d'une coagulation plus difficile du fil formé <sup>(35)</sup>.

### Dérivés du xanthate polyvinyle.

**Introduction.** — Dans un xanthate de sodium, l'atome de sodium n'est que partiellement ionisé et très réactif. Cette réactivité a permis de préparer à partir du xanthate cellulosique divers dérivés, esters xanthiques et xanthamides.

Les esters sont préparés par action sur le xanthate, d'un sulfate, iodure, bromure ou chlorure d'alcoyle. Le sulfate de méthyle ne réagirait pas suivant une référence <sup>(13)</sup>, réagirait très bien suivant une autre <sup>(2)</sup> en provoquant en même temps une décomposition importante du xanthate; il en serait de même pour l'iodure de méthyle <sup>(13)</sup>. D'autres auteurs ont trouvé que dans certaines conditions la réaction était rapide et quantitative <sup>(13)</sup>. Les bromures sont assez peu réactifs, à moins d'avoir une double liaison en  $\beta$ , soit une formule de la forme  $\text{BrCH}_2 - \text{CH} = \text{CHR}$ ; le bromure de benzyle peut se ranger avec ces derniers <sup>(11)</sup>. Les chlorures réagissent encore moins bien; cependant les dérivés cétoniques  $\alpha$  chlorés de la forme  $\text{ClCH}_2 - \text{CO} - \text{R}$  réagissent convenablement avec le xanthate <sup>(16)</sup> <sup>(20)</sup> et <sup>(36)</sup>.

Les xanthamides ou xanthogénamides ou thio-uréthanes sont préparés par aminolyse d'un ester xanthique comme nous l'avons indiqué au chapitre premier. Remarquons que lors de cette réaction le groupe  $\text{NH}_2$  se fixe en formant un amide avec le groupe acide, et non une amine avec le groupe alcoyle. L'aminolyse est donc comparable à celle d'un ester d'acide organique.

Il a semblé intéressant de préparer des dérivés analogues à partir du xanthate polyvinyle. Ces composés auront des propriétés différentes de celles de l'alcool polyvinyle et ce, d'autant plus que le degré de substitution sera plus élevé. Leur stabilité, quoique précaire, sera quand même bien supérieure à celle du xanthate. Elle a été étudiée en détail pour certains dérivés cellulosiques <sup>(13)</sup>. Les produits étudiés comparativement étaient : 1° le xanthate cellulosique de sodium  $\text{ROCSSNa}$ ; 2° le dérivé obtenu par action du chloracétate sur le précédent, dont la formule d'un groupe dérivé est :  $\text{ROCSSCH}_2\text{COONa}$ ; 3° le xanthamide obtenu par réaction de l'ammoniaque avec le dérivé précédent :  $\text{ROCSNH}_2$ ; 4° le xanthate de méthyle  $\text{ROCSSCH}_3$ ; 5° l'acétate de cellulose pour faire une comparaison. Les résultats sont exprimés par le tableau III donnant les groupes xanthate ou dérivé décomposés en p. 100 par rapport au produit initial, après traitement à 100°.

<sup>(35)</sup> B. F. 1 017 624 et 1 017 625.

<sup>(36)</sup> TADASHI NAKASHIMA, *Angew. Chem.*, 1929, 42, 546.



TABLEAU III

Réactif	Durée du traitement	Groupes saponifiés en p. 100 du produit initi				
		1°	2°	3°	4°	5°
SO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> N »	15 minutes 30 minutes 60 minutes	100 p. 100 en 1 ou 2 minutes	7,35 20,6 74,2	3,3 12,6 51,5	14 32 80,2	6,9 15 39
NaOH N »	15 minutes 30 minutes 60 minutes		16,8 74,8 86	15,9 38 78	18,1 80 100	12,8 27 65
eau » » »	1 heure 2 heures 4 heures 6 heures	93,8	3,3 5,4	1,1 5,5 15,4	7 12 23,6 35,2	0 0 —

On voit que les dérivés sont assez stables mais beaucoup moins, quand même, que l'acétate de cellulose.

Les produits sont plus résistants au chauffage à sec, mais à 100° ils se décomposent assez rapidement. A la température ambiante et à l'abri de l'air les dérivés se conservent convenablement, même à la lumière, tandis qu'en présence d'air la décomposition s'effectue en quelques semaines. Il semble que les groupes  $>C=S$  soient instables en présence d'oxygène, ce qui n'est pas surprenant puisque le sulfure de carbone lui-même est sensible à l'oxydation.

Enfin, il serait possible d'obtenir des dérivés insolubilisés par « pontage » comme l'indique un brevet pour l'alcool polyvinyle (31).

**Ester méthylique.** — L'action du sulfate ou de l'iodure de méthyle sur le xanthate (2) (13) donne des résultats imparfaits, sauf si l'on a fait réagir le xanthate (en solution neutralisée) avec le sulfate par la réaction :



Il suffit d'un excès modéré, 2 fois, de sulfate de méthyle pour que la réaction soit quantitative (15).

Nous avons effectué la même réaction en diluant la solution de xanthate polyvinyle à 0° par de l'acétone en quantité égale. Le xanthate reste dissous car sa précipitation en coacervat demande

70 à 80 p. 100 d'acétone. Le sulfate de méthyle se dissout, réagit facilement et le xanthate de méthyle formé reste dissous, ce qui facilite l'achèvement de la réaction sur les macromolécules ayant partiellement réagi. La réaction a lieu en quelques secondes et un temps de contact de 3 à 5 minutes a été employé. La solution précipite le xanthate de méthyle par addition d'eau. Les flocons formés peuvent être lavés à l'eau pour les débarrasser des sels de sodium, mais ne peuvent être séchés car ils s'agglomèrent fortement. Après redissolution dans un mélange eau-acétone, la solution est amenée au trouble par addition d'acétone puis est versée dans l'acétone pure en quantité double. Si la concentration de la solution était voisine de 1 p. 100 en alcool polyvinyle, le produit précipite en flocons que l'agitation maintient dispersés. Après quelques minutes ils sont décantés et la liqueur surnageante est presque complètement séparée. En suspension dans un peu de liqueur les flocons sont ensuite versés dans l'acétone en agitant pendant quelques minutes. On peut ensuite les décanter et laver à l'acétone sans risque d'agglomération. Après lavage à l'acétone et à l'éther sec on sèche sous vide et le dosage du soufre permet de déterminer  $\rho$ . On trouve ainsi que la réaction avec le sulfate de méthyle est pratiquement quantitative. Des cas se rapportant à des rapports de xanthation différents ont donné :

$\rho = 10,3$  p. 100 et  $13,1$  p. 100 par analyse du disulfure et respectivement  $\rho = 9,55$  p. 100 et  $13,75$  p. 100 par analyse du xanthate de méthyle. Si la précipitation en flocons n'était pas si fastidieuse, ce serait une bonne méthode de détermination de  $\rho$ . Il est possible que la méthode puisse être appliquée avantageusement au xanthate cellulosique.

Avec  $\rho = 13,75$  p. 100 les teneurs calculées de carbone et hydrogène sont : C = 48,3 p. 100 ; H = 7,57 p. 100. L'analyse a donné : C = 47,7 p. 100 ; H = 7,40 p. 100.

Le produit se présente sous forme de flocons blancs insolubles dans l'eau, l'éthanol, l'acétone, l'éther, le benzène, mais solubles dans des mélanges eau-acétone, ainsi que dans le phénol à 6 p. 100 d'eau. Sa résistance à la chaleur est meilleure que celle du disulfure, mais très limitée, comme celle du composé cellulosique analogue <sup>(15)</sup>.

**Ester benzylique.** — La préparation d'un ester par réaction entre le xanthate cellulosique et le chlorure de benzyle a été essayée sans grand succès <sup>(13)</sup>.

Nous avons employé le bromure de benzyle qui a été additionné en excès avec agitation à une solution de xanthate polyvinyle dilué d'acétone à 0° :



Après 2 à 5 minutes, la solution se trouble et il précipite des flocons qui s'agglomèrent. Le produit est dissous dans le phénol aqueux à 6 p. 100 d'eau, précipité par l'acétone et lavé, redissous et précipité en flocons avec un mélange acétone-éther, lavé avec le mélange puis avec l'éther sec et enfin séché.

L'analyse du soufre révèle :  $\rho = 5,35$  p. 100, alors que la solution de xanthate de départ était :  $\rho = 11$  p. 100. La réaction a donc été accompagnée d'une décomposition partielle du xanthate, à moins que la dissolution dans le phénol soit une cause d'altération ; mais il est difficile de le mettre en évidence, car nous n'avons trouvé que ce moyen d'obtenir un produit pur pour l'analyse. Les flocons blancs obtenus sont solubles dans le phénol seulement.

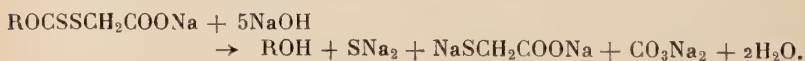
**Ester de l'acide glycolique.** — On le prépare par la réaction suivante :



La solution d'acide chloracétique a été neutralisée pour ne pas décomposer le xanthate et le réactif est en excès 3 à 5 fois. Des dérivés obtenus par cette réaction ont été préparés avec le xanthate cellulosique <sup>(15)</sup> <sup>(16)</sup> <sup>(36)</sup> par réaction 3 à 10 heures à la température ambiante. Le rendement de la réaction est bon selon une référence <sup>(16)</sup>, médiocre selon une autre <sup>(15)</sup>. Une décomposition partielle par hydrolyse diminuerait de moitié le rapport de substitution. Le dérivé est soluble dans l'eau, précipite par l'éthanol ou une saumure. En milieu acide il précipite le dérivé sous forme acide :



Le produit neutre renferme autant de sulfure de carbone que de sodium. La solution alcaline est incolore et transparente mais se décompose progressivement, régénérant la cellulose avec production de sulfure de sodium. Après décomposition le milieu acidifié a été extrait à l'éther bouillant et il a été recueilli l'acide thioglycolique <sup>(36)</sup>, ce qui permet de penser qu'on a globalement la décomposition :



Le produit  $\text{ROCSSCH}_2\text{COONa}$  donne avec les sels de cuivre, argent, mercure, baryum, zinc, les sels précipités correspondants <sup>(36)</sup>.

Nous avons constaté que le xanthate polyvinyle réagit de façon analogue : la solution neutre de xanthate additionné de solution neutre de chloracétate de sodium réagit lentement ; après 24 heures, la solution est devenue verte et la réaction paraît terminée. Cette solution précipite un coacervat visqueux, par addition d'éthanol ou d'acétone ; il s'agit du dérivé sous forme de sel de sodium mais il n'est pas possible de le laver et sécher convenablement pour l'analyse. En acidifiant

la solution par l'acide chlorhydrique, il précipite un produit blanc floconneux qui se dissout dans le mélange eau-acétone, mais non dans l'acétone pure. Il s'agit de l'acide  $\text{ROCSSCH}_2\text{COOH}$  soluble en milieu alcalin. Il peut être lavé à l'eau et séché assez bien sous forme de pellicule mince. L'analyse montre l'absence de sodium et la teneur en soufre fournit un rapport de substitution beaucoup plus faible que celui de la solution de xanthate initiale. Ainsi dans un cas où la solution de xanthate était à :  $\rho = 10$  p. 100, le dérivé n'était substitué qu'à :  $\rho = 3$  p. 100. Nous avons essayé d'obtenir le produit précipité en flocons en dissolvant l'acide  $\text{ROCSSCH}_2\text{COOH}$  dans un mélange eau-acétone et de précipiter par l'acétone comme pour le xanthate de méthyle, mais il se produit une agglomération partielle et le lavage est sans doute imparfait. L'analyse fournit alors :  $\rho = 5,7$  p. 100 tandis que le xanthate initial était à :  $\rho = 13,75$  p. 100. Ces résultats confirment ceux obtenus précédemment sur le mauvais rendement de cette réaction.

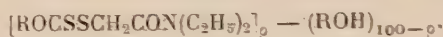
Le produit obtenu se présente en grains blancs tenaces, difficiles à broyer. Le produit broyé en suspension dans l'eau a été dosé avec de la soude ; celle-ci est neutralisée et provoque lentement la gélification des grains et leur dissolution. Le temps nécessaire à la neutralisation d'une goutte croît fortement à mesure que le dosage progresse car la soude doit diffuser dans les particules gélatineuses et l'agitation n'aide en rien ; aussi le point final est-il très imprécis. On en déduit le rapport de substitution :  $\rho = 5$  à  $6,5$  p. 100, valeur concordante avec celle de  $5,7$  p. 100 donnée par l'analyse du soufre.

**Ester obtenu par action du chloro-acétamide N diéthylé.** — Le réactif de formule  $\text{ClCH}_2\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  donne avec le xanthate cellulosique un produit insoluble, floconneux, facile à laver et à sécher ; l'analyse de l'azote permet une détermination du rapport de xanthation dans la viscosité <sup>(20)</sup> ; ceci est possible grâce au rendement quantitatif de la réaction, en milieu neutre, avec un fort excès de réactif.

Avec le xanthate polyvinylique la réaction est analogue ; la solution neutralisée et assez bien débarrassée de l'hydrogène sulfuré, est diluée à  $0,5$  p. 100 d'alcool polyvinylique, additionnée d'un excès de réactif, trois fois la quantité nécessaire, et agitée ; après 30 à 60 minutes, la solution devient laiteuse et mousse si l'on agite trop. Après 2 ou 3 heures, lorsque la réaction est pratiquement terminée, le produit formé précipite en flocons. Avec un xanthate ayant un rapport de xanthation élevé, plus de  $15$  p. 100, il faut partir d'une solution beaucoup plus diluée,  $0,2$  p. 100 en alcool polyvinylique, sinon le produit précipite avant la fin de la réaction en flocons collants qui s'agglomèrent, ce qui abaisse le rendement. La précipitation prématurée est aussi facilitée par une concentration plus forte d'acétate de sodium prove-



nant de la neutralisation. Le produit a pour formule dans l'ensemble :



Il est assez stable, sauf en milieu alcalin où il s'hydrolyse avec brunissement : il est insoluble dans l'eau, quoique gonflé, insoluble dans l'éthanol, acétone, dioxane, mais soluble dans leur mélange avec 40 à 50 p. 100 d'eau du moins tant que le produit est fraîchement précipité. Enfin, il est insoluble dans l'éther et les hydrocarbures. La solubilité dans les mélanges tels que l'eau-éthanol empêche de laver le produit avec ces solvants, ce qui est nécessaire pour l'analyse. Le produit fraîchement précipité et lavé à l'eau peut être dissous avec l'acétone et reprécipité par l'éther ; on fait ainsi un lavage par précipitation mais le produit se présente sous forme de flocons agglutinés, ce qui rend le séchage problématique. Nous avons pensé à le sécher sous forme de film. Après deux précipitations successives par l'eau et l'acétone, le produit redissous en solution assez concentrée et versé dans un cristalliseur tapissé d'une feuille d'étain. Après séchage sous vide pendant quelques jours l'étain est dissous par du mercure et le film obtenu paraît bien sec. Ce mode opératoire est rendu nécessaire car un film sur verre adhère très fortement et sur mercure il se contracte et se déchire lors du séchage, en emprisonnant du mercure dans ses replis.

Le dosage de l'azote par Kjeldhal permet de déterminer  $p$ . Un premier film a donné  $p = 17$  et 18,5 p. 100 alors que le xanthate de départ n'était qu'à  $p = 13$  p. 100 ; le lavage avait donc été imparfait. En précipitant deux fois au lieu d'une par l'acétone le lavage est amélioré et l'analyse de l'azote donne  $p = 9,5$  p. 100, valeur inférieure à celle du xanthate initial  $p = 14$  p. 100. La valeur calculée du carbone et de l'hydrogène serait :  $\text{C} = 51,61$  p. 100 ;  $\text{H} = 8,22$  p. 100, l'analyse donne :  $\text{C} = 48,66-48,87$  p. 100 ;  $\text{H} = 7,84-7,94$  p. 100 et il reste un peu (1,3 à 1,5 p. 100) de cendre insoluble. Le déficit en carbone et hydrogène est difficile à expliquer car les impuretés organiques possibles ont des teneurs en carbone et hydrogène aussi élevées que celles mesurées, l'eau a une teneur en hydrogène plus forte et des impuretés minérales auraient laissé des cendres. Il est donc permis de supposer que le film a retenu une petite quantité de mercure qui a été volatilisée à l'analyse. Les difficultés de l'analyse ont donc empêché de vérifier si la réaction de préparation du dérivé était quantitative.

**Ester obtenu par action du chloro-acétamide N diphenylé.** — Nous avons essayé de préparer un dérivé analogue au précédent avec un réactif diphenylé, pensant que le produit serait plus insoluble. Le Beilstein signale une préparation analogue à celle du réactif diéthylé à partir de la diphenylamine et du chlorure d'acide chloracétique en



solution dans le tétrachlorure de carbone ou le benzène, à la température ordinaire :



On donne pour le point de fusion deux valeurs différentes : 116° et 118°.

Nous avons opéré dans l'éther sec ; après avoir filtré et chassé le solvant jusqu'à 100°, ajouté à 40° un peu d'éthanol en agitant, la précipitation commence et continue par refroidissement à 0°. Le produit est lavé avec un mélange eau-éthanol à 80-90 p. 100, puis recristallisé dans le méthanol ou l'éthanol. Le point de fusion s'élève à 119°5. Le produit est soluble en milieu organique, très peu soluble dans l'eau.

La réaction avec le xanthate est handicapée par la faible solubilité dans l'eau du réactif ; elle dure plusieurs jours, pendant ce temps le xanthate se décompose ; il précipite des fractions de rapport de substitution très différent avant que la solution se prenne en gelée laiteuse. On n'obtient pas ainsi de produit bien défini. Par contre, le réactif est assez soluble dans le mélange eau-acétone à 60 p. 100 et la réaction a pu être effectuée en diluant la solution de xanthate avec la quantité voulue d'acétone, puis en ajoutant le réactif en excès (5 à 10 fois) dissous dans un peu d'acétone. La solution très diluée en alcool polyvinyle commence à précipiter après 30 minutes et la réaction est terminée en 2 à 3 heures. Le produit obtenu est insoluble dans l'eau et les solvants usuels, soluble dans le phénol à 6 p. 100 d'eau, et dans les mélanges de phénol avec l'acétone, dioxane, éthanol ou méthanol tenant jusqu'à 70 p. 100 de ces corps, et dans le mélange phénol-éther jusqu'à 40 p. 100 de ce dernier. Après précipitation par l'eau et redissolution, une nouvelle précipitation par l'acétone est suivie d'un lavage à l'acétone et à l'éther ; les flocons obtenus sont broyés dans l'éther et lavés plusieurs fois pour se débarrasser du phénol aussi complètement que possible et enfin séchés sous vide. L'analyse de l'azote permet de déduire le rapport de substitution :  $\rho = 11,8$  p. 100 au lieu de :  $\rho = 16,5$  p. 100 pour la solution initiale de xanthate. La réaction n'a donc pas été quantitative.

**Xanthamide de l'aniline.** — La solution obtenue par action du chloracétate de sodium sur le xanthate cellulosique réagit avec l'aniline dispersée par agitation et précipite après plusieurs heures le xanthamide ou thio-uréthane <sup>(16)</sup> <sup>(17)</sup>. La réaction a lieu également avec l'ammoniac en 24 heures <sup>(18)</sup>.

Avec l'alcool polyvinyle, les rapports de substitution sont très bas et les propriétés diffèrent peu de celles de l'alcool polyvinyle. Le produit obtenu avec l'aniline est soluble en milieu acide ou basique et précipite en milieu neutre, par exemple en neutralisant une solution acide par le bicarbonate de sodium. Il est difficilement soluble dans le

mélange pyridine-eau. Le produit précipité par le bicarbonate, lavé à l'eau puis à l'acétone sèche imparfaitement ; l'analyse de l'azote fournit :  $\rho = 2,5$  p. 100. Nous avons envisagé de réaliser un pontage en faisant réagir l'éthylène-diamine, mais la faible vitesse de réaction exige un gros excès d'amine ; la réaction prépondérante est alors la fixation de la diamine par une seule fonction et il ne précipite rien.

**Ester ponté obtenu avec un réactif difonctionnel.** — En présence d'un réactif difonctionnel, le xanthate macromoléculaire peut donner trois produits différents :

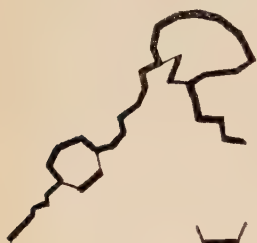


Fig. 17a

molécule de réactif  
difonctionnel



Fig. 17b



Fig. 17c

Fig. 17.

a) Par réaction des deux fonctions réactives de chaque molécule de réactif avec deux groupes xanthate d'une même macromolécule d'alcool polyvinylique, on obtient un produit particulier, cyclisé, non ponté. Cette réaction est prépondérante lorsque les macromolécules sont éloignées et relativement isolées, donc en solution très diluée d'alcool polyvinylique xanthé (fig. 17 a).

b) Par réaction d'une molécule de réactif avec deux macromolécules différentes d'alcool polyvinylique xanthé, il se forme un « pont » ou liaison transverse. Avec un nombre suffisant de ponts, on obtient des produits insolubles comportant des macromolécules tridimensionnelles (fig. 17 b).

c) Par réaction d'une seule position réactive par molécule de réactif, il se forme un dérivé totalement différent, soluble en général dans un solvant approprié (fig. 17 c).

En fait, on doit s'attendre à ce que les trois possibilités entrent en compétition ; l'éventualité c) sera favorisée par une forte concentration de réactif tandis que b) le sera par une faible concentration dont il

résultera aussi une faible vitesse de réaction ; dans ce dernier cas, la vitesse de décomposition du xanthate peut devenir prépondérante et la formation d'un tel dérivé est assez difficile. Pour obtenir un produit ponté, il faut donc réaliser les trois conditions suivantes : concentration en alcool polyvinyle supérieure à 0,5 p. 100 pour éviter que la réaction sous la forme *a*) devienne trop importante ; addition d'un réactif difonctionnel en quantité très limitée, un excès assez faible étant seulement possible ; une réactivité très grande conduisant à une vitesse de réaction raisonnable malgré la faible quantité de réactif.

A part le disulfure déjà étudié, nous n'avons pas trouvé de référence bibliographique sur des dérivés pontés du xanthate cellulosique. Quant au xanthate polyvinyle il n'existe que le brevet très imprécis que nous avons déjà cité <sup>(31)</sup>. Dans ce brevet, on utilise des agents pontants de la forme :



pour obtenir des esters xanthiques de polyméthylène-glycols. La fibre d'alcool polyvinyle ponté est ensuite formalisée pour conférer à l'alcool polyvinyle une résistance convenable à l'eau, ce qui laisse penser que le traitement de pontage a été inefficace ; on ne donne d'ailleurs aucune indication montrant qu'il s'est effectivement formé un ester xanthique. Etant donné la faible réactivité des chlorures d'alcoyle, la formation de ponts paraît peu probable. Par ailleurs, si la solution contient de l'hydrogène sulfuré celui-ci entre aussi en réaction, et dans le cas d'un réactif difonctionnel il y a possibilité de formation de corps plus complexes tels : ROCSS réactif — SH. Cependant, si les vitesses de réaction du xanthate et de l'hydrogène sulfuré sont différentes et la concentration en hydrogène sulfuré est assez faible, ces formations complexes pourront être négligeables comme dans le cas de la formation du disulfure par l'iode. Il est donc préférable d'utiliser des solutions de xanthate neutralisées et ayant été soumises à un long barbotage de gaz carbonique de façon que la teneur en hydrogène sulfuré soit très basse.

Les réactifs de pontage que nous avons envisagés sont solubles dans l'eau : leur réactivité ne sera donc pas limitée par une faible solubilité. Nous avons préparé la dichlorhydrine symétrique du glycérol  $\text{ClCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{Cl}$  et la dichloracétone symétrique  $\text{ClCH}_2\text{COCH}_2\text{Cl}$  très réactive et lacrymogène. Les préparations ont été faites d'après *Synthèses Organiques*, vol. 1, presque sans modification.

Bien qu'ayant été ajoutée en excès, la dichlorhydrine du glycérol ne réagit que très lentement avec le xanthate en solution à 0,5 p. 100 en alcool polyvinyle. La réaction est sans doute partielle ; il se forme des groupes  $\text{ROCSSCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{Cl}$ , mais la probabilité de formation de ponts paraît très petite par suite de la faible vitesse de réaction.

Après 24 heures, la solution réagit encore avec l'iode et le xanthate a le temps de se décomposer notablement.

Le second réactif  $\text{ClCH}_2\text{COCH}_2\text{Cl}$  est assez soluble dans l'eau ; il comporte deux atomes de chlore sur les carbones en  $\alpha$  du carbonyle et sa réactivité est très grande. Toutefois, pour obtenir une précipitation en 1 à 3 heures, il est nécessaire de mettre un excès de réactif, 2 fois la quantité théorique. La solution de xanthate titrant 0,5 à 1 p. 100 d'alcool polyvinylique est agitée à la température ordinaire après addition du réactif. La précipitation en flocons commence 1 heure après et la réaction est terminée en 3 heures. Le précipité est blanc et brunit légèrement ensuite. Il est insoluble dans l'eau et les solvants et peut donc être lavé et séché. On pouvait craindre qu'avec l'excès de réactif sa fixation par une seule fonction devienne importante, ce qui se serait traduit par une teneur sensible en chlore du dérivé obtenu. En fait, l'analyse a montré que la teneur en chlore était tout à fait négligeable. La teneur en soufre permet par contre de calculer le rapport  $\rho$  de substitution en admettant la formule :

$$[\text{ROCSS}(\text{CH}_2\text{COCH}_2)_{1/2}]_{\rho} - (\text{ROH})_{100-\rho}.$$

Ainsi une solution de xanthate dont le rapport de xanthation déterminé par dosage du soufre dans le disulfure était :  $\rho = 11,9$  p. 100 a donné un dérivé ayant une teneur en chlore de l'ordre de 0,3 p. 100 et  $\rho$  calculé par la teneur en soufre de 10,9 p. 100. Dans un autre cas, le xanthate initial était à  $\rho = 16,5$  p. 100 et le dérivé obtenu tenait 17 p. 100 de soufre correspondant à :  $\rho = 16,05$  p. 100. Les valeurs calculées du carbone et de l'hydrogène sont alors :  $\text{C} = 47,58$  p. 100 ;  $\text{H} = 6,93$  p. 100. L'analyse a donné :  $\text{C} = 45,8-45,9$  p. 100 ;  $\text{H} = 6,71-6,87$  p. 100. La réaction s'est donc faite de façon régulière et pratiquement complète et les groupes  $\text{ROCSSCH}_2\text{COCH}_2\text{Cl}$  sont en faible proportion. Ceci peut s'expliquer en considérant que lorsqu'une molécule de réactif s'est fixée d'un côté, le second atome de chlore réagit plus facilement avec un groupe xanthate. Il est probable toutefois qu'une partie seulement du réactif est fixée en pont sur deux macromolécules, le reste ayant réagi avec deux groupes xanthate d'une même macromolécule.

La stabilité du dérivé ponté obtenu est un peu supérieure à celle du disulfure ; il se décompose moins vite au chauffage et est assez stable en milieu acide. Dans l'eau faiblement alcaline, pH 8, il brunit lentement, tandis qu'il vire au rouge brun et au noir immédiatement au contact d'une solution diluée de soude ; cette réaction s'accompagne d'une dissolution en une solution noire paraissant colloïdale. Nous avons supposé qu'une hydrolyse avait libéré le corps  $\text{HSCH}_2\text{COCH}_2\text{SH}$  et après acidification la solution noire a été extraite à l'éther, mais on n'a séparé ainsi qu'un peu de substance jaune résineuse. En essayant d'extraire au toluène, il coagule un gel noir, soluble dans le phénol et



le crésol chauds, insoluble dans l'eau. La quantité de ce produit correspond à celle de l'alcool polyvinyle de départ, ce qui suggère l'interprétation suivante : la décomposition des groupes ester xanthique par la soude est accompagnée d'une déshydratation assez poussée de l'alcool polyvinyle avec formation de doubles liaisons conjuguées provoquant le noircissement intense et l'insolubilisation dans l'eau :



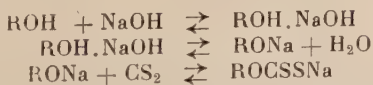
La solubilité dans le phénol conduit à penser que l'alcool polyvinyle n'est que partiellement déshydraté ; s'il l'était entièrement, il serait sans doute soluble dans le toluène. Le produit ne peut être lavé convenablement du toluène qu'il contient et les résultats d'analyse carbone-hydrogène plus élevés que pour l'alcool polyvinyle ne sont pas probants. Par ailleurs, on ne sait ce qu'il advient de la dichloracétone symétrique dans la réaction ; en effet, le carbonyle est également très sensible et le réactif brunit en présence de carbonate et même de bicarbonate de sodium. La soude diluée à froid le polymérise immédiatement en un produit brun noir. Cependant, il semble difficile d'admettre que cette réaction ait suffi à colorer en noir la masse d'alcool polyvinyle. La complexité des produits n'a pas permis de tirer au clair la réaction qui s'effectue.

**Conclusions sur l'étude des dérivés.** — Nous avons de nouveau rencontré avec les dérivés du xanthate polyvinyle les difficultés de précipitation et de séchage déjà vues précédemment. Cependant, il a été possible d'étudier divers dérivés dont l'un, le xanthate de méthyle, se forme d'une façon quantitative, et l'autre, par réaction avec la dichloracétone est un produit ponté.

La stabilité de tous ces dérivés est cependant fort médiocre surtout en présence d'eau et il semble difficile de préparer des dérivés beaucoup plus stables car tous comportent toujours le groupe  $\text{>C}=\text{S}$  assez sensible même à l'oxydation par l'air <sup>(15)</sup>.

### Conclusions générales.

L'étude de la xanthation de l'alcool polyvinyle en solution a montré que les réactions :



permettent d'interpréter les résultats de l'étude expérimentale du rapport de xanthation en fonction de la teneur en soude et en alcool poly-



vinylque de la solution réactionnelle. Il serait peut-être possible d'obtenir des résultats analogues dans l'interprétation de la xanthation de la cellulose, en particulier en ce qui concerne les valeurs maxima du rapport de xanthation en solution en présence d'un excès de sulfure de carbone.

Il a été mis au point également une méthode de détermination du rapport de xanthation par dosage du soufre dans le disulfure. Le mode opératoire employé la met à l'abri, croyons-nous, des causes d'erreurs qui faussent les autres méthodes et pourrait être employé aussi pour la détermination du rapport de xanthation du xanthate cellulosique.

Le rapport de xanthation de l'alcool polyvinylque à 20° en milieu sodique atteint 20 p. 100 dans les meilleures conditions. En remplaçant la soude par l'hydroxyde de tétraméthylammonium on obtient des rapports de xanthation supérieurs à 30 p. 100. Par comparaison avec la cellulose, ces résultats montrent que l'alcool polyvinylque réagit plus difficilement à la xanthation.

L'étude des dérivés du xanthate polyvinylque a permis de préparer différents produits nouveaux, esters xanthiques ou xanthamides. L'un d'eux, obtenu par action d'un réactif bifonctionnel, est partiellement ponté en un réseau tridimensionnel.

---

# SUR DES PYRYLOCYANINES NOUVELLES OBTENUES PAR HYDRATATION ACIDE DE POLYALKYNYLCARBINOLS SYMÉTRIQUES (\*)

Par MICHEL SIEMIATYCKI

## SOMMAIRE

### INTRODUCTION.

#### PREMIÈRE PARTIE. — *Obtention de nouvelles matières colorées.*

*Chapitre premier.* — Matières premières.

*Chapitre II.* — Hydratation du tripropynylcarbinol.

*Chapitre III.* — Hydratation du bisphénéthynylcarbinol.

*Chapitre IV.* — Hydratation du triphénéthynylcarbinol.

#### DEUXIÈME PARTIE. — *Structure du produit BHSO<sub>4</sub>*

*Chapitre premier.* — Etablissement de la formule brute.

*Chapitre II.* — Analyse fonctionnelle.

*Chapitre III.* — Etablissement de la structure.

*Chapitre IV.* — Mécanisme de la formation de l'ion B<sup>+</sup>. Essai d'interprétation.

*Annexe I.* — Synthèse de la bis(diphényl-2-6 pyridyl-4) cétone.

*Annexe II.* — Spectres infra-rouges.

### CONCLUSIONS.

---

(\*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le 24 mai 1957.

## INTRODUCTION

Le sujet de ce travail nous a été inspiré par la lecture d'une courte note de Ch. Prévost <sup>(1)</sup>.

De cette note et des indications complémentaires que son auteur nous a verbalement communiquées, on pouvait retenir les faits suivants :

Une longue ébullition du tripropynylcarbinol  $(\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C})_3\text{COH}$  avec une solution diluée d'acide acétique, ou d'acide sulfurique conduit à une liqueur intensément rouge qui peut être utilisée comme encre colorée.

L'analyse de cette solution en montre la complexité : on peut en extraire une substance jaune, non purifiable, un composé rouge vif cristallisant mal (cristaux humides, hygroscopiques, d'aspect mordoré, extrêmement solubles dans l'eau), enfin un composé bleu violacé.

En remplaçant le tripropynylcarbinol par le triphénéthynylcarbinol  $(\Phi - \text{C} \equiv \text{C})_3\text{COH}$  (\*), l'insolubilité à peu près totale de ce dernier composé, en milieu aqueux, avait amené Ch. Prévost à le soumettre à l'ébullition avec une solution hydroacétique et sulfurique, et il n'avait réussi à observer qu'une faible coloration bleue.

Très provisoirement, Ch. Prévost avait attribué au composé rouge la structure :



résultant d'une triple hydratation suivie de la déshydratation de la fonction carbinol tertiaire : une telle molécule serait une sorte d'aurine dont les noyaux phénoliques seraient remplacés par des systèmes éthyléniques et le noyau quinonique par le système conjugué  $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ .

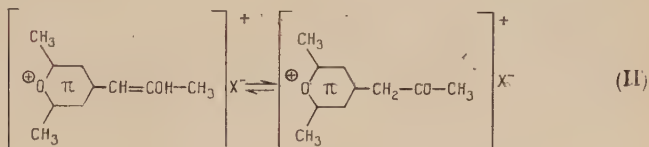
Il semblait d'ailleurs difficile d'admettre qu'une constitution aussi simple fût capable d'amener une coloration aussi prononcée ; si l'effet bathochrome de la liaison éthylénique peut être rapproché de celui du noyau benzénique, le chromophore cétone  $\alpha$ -éthylénique reste beaucoup moins puissant que le chromophore quinonique, et le composé de struc-

<sup>(1)</sup> Ch. PRÉVOST, *Comptes Rendus*, 1932, **195**, 1080.

(\*) Nous représenterons le radical phényle ( $\text{C}_6\text{H}_5 -$ ) par la lettre  $\Phi$

ture I, encore inconnu, serait probablement seulement jaune. Aussi était-il moins invraisemblable de considérer que la formule I représenterait la partie jaune des produits de la réaction, les parties rouge et bleu violacé provenant de condensations plus ou moins répétées du composé jaune qui en serait la substance-mère.

L'hypothèse d'une cyclisation du composé I en présence de protons,



en sels de « vinohydroxypyrylium » (\*) n'était guère plus conforme aux exigences spectrales, et il eût fallu imaginer des crotonisations entre plusieurs de ces édifices simples.

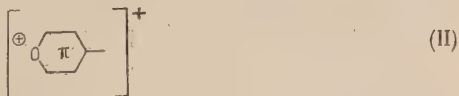
En vue d'éclairer la question, nous avons cherché tout d'abord à améliorer le rendement de la transformation du tripropynylcarbinol en composé rouge ; si nous avons probablement réussi dans cette voie, nous avons par contre échoué dans nos tentatives pour isoler le composé rouge à l'état de pureté.

On pouvait alors espérer isoler plus facilement le dérivé bleu résultant de l'hydratation du triphénéthylcarbinol ; en effet, si la constitution du composé bleu entrevu par Ch. Prévost était analogue à celle du

(\*) Nous représenterons les noyaux pyrane ou pyrone par les schémas classiques :



et le noyau pyrylium par le schéma :



la lettre  $\pi$  rappelant la nature benzénoïde de l'édifice, et la charge  $\oplus$  n'ayant pas la prétention d'exclure une mésomérie ionique.

composé rouge, il était normal d'attendre qu'il se montrât moins soluble dans l'eau que ce dernier et moins insoluble dans la presque totalité des solvants non aqueux.

A vrai dire, cet espoir eût été jugé bien faible si nous avions soupçonné (ce qui résulte de notre travail) que le rendement de l'hydratation du triphénéthynylcarbinol, dans les conditions opératoires de Ch. Prévozt, ne dépassait guère  $10^{-3}$ .

Fort heureusement, nous avons réussi à améliorer considérablement ce rendement, en l'amenant au-dessus de  $10^{-1}$ ; nous avons constaté que le colorant bleu est bien moins instable que le colorant rouge et, en dépit de complications insoupçonnées, nous avons réussi à l'isoler à l'état pur en quantité suffisante pour en établir complètement la constitution.

C'est bien un sel de pyrylocyanine <sup>(2)</sup>, <sup>(3)</sup>, substitué de façon fort complexe, provenant vraisemblablement de la condensation de deux molécules d'une substance mère représentée par l'une des formules correspondant au schéma II.

Rien ne nous autorise toutefois, ni à affirmer ni à nier que la structure du colorant rouge corresponde à celle du colorant bleu, mais il paraît certain qu'il s'agit également d'un produit de condensation du type pyrylocyanine.

## PREMIÈRE PARTIE

### OBTENTION DE NOUVELLES MATIÈRES COLOREES

#### CHAPITRE PREMIER

##### Matières premières.

Nous avons préparé, en vue de leur hydratation, trois alcools :

- Tripropynylcarbinol  $(\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C})_3\text{COH}$ .
- Diphénéthynylcarbinol  $(\Phi - \text{C}\equiv\text{C})_2\text{CHOH}$ .
- Triphénéthynylcarbinol  $(\Phi - \text{C}\equiv\text{C})_3\text{COH}$ .

<sup>(2)</sup> O. RIESTER, *Thèse Bonn*, 1937.

<sup>(3)</sup> R. M. ANKER et A. H. COOK, *J. Chem. Soc.*, 1946, 117.



Tous trois avaient déjà été préparés par Jozitsch et ses collaborateurs<sup>(4)</sup>, <sup>(5)</sup>, <sup>(6)</sup>, par condensation du magnésien acétylénique approprié avec :

- le formiate d'éthyle pour les alcools secondaires,
- le carbonate ou le chloroformiate d'éthyle pour les alcools tertiaires

D'autres méthodes peuvent conduire à ces alcools : ainsi Hess et Weltzian<sup>(7)</sup> obtiennent le triphénéthynylcarbinol par action du magnésien du phénylacétylène sur le chlorure de l'acide phénylpropiolique et Ch. Prévost (communication personnelle), par action de ce magnésien sur la bisphénéthynylcétone, mais on utilise alors deux matières premières acétyléniques, ce qui complique inutilement la technique, sauf, bien entendu, s'il s'agit de la synthèse d'alcools mixtes.

C'est donc à la méthode de Jozitsch que nous avons fait appel.

Les magnésiens utilisés, obtenus par double décomposition entre carbure acétylénique et bromure d'éthylmagnésium, sont toujours condensés avec un défaut d'ester. Le magnésien du propyne a été préparé selon la méthode mise au point par Ch. Prévost et ses collaborateurs, dans laquelle le propyne est refluxé par un réfrigérant à  $-80^{\circ}$  C (acétone-carbogl'ace), ce qui en permet l'utilisation quantitative. Ceci rend possible, en 6 à 7 heures, de préparer le magnésien de 5 moles de propyne.

La condensation avec le formiate d'éthyle donne, après destruction de l'alcoolate mixte, des solutions peu colorées et peu souillées d'impuretés et des rendements d'environ 65 p. 100.

Avec le carbonate ou le chloroformiate d'éthyle on obtient en revanche une solution riche en goudrons foncés qui solubilisent en partie les alcools : de ce fait, le rendement ne dépasse guère 55 p. 100 (comptés à partir de l'ester utilisé) en alcools tertiaires.

Nous avons d'ailleurs rapidement abandonné le chloroformiate d'éthyle, très agressif et qui donne des résultats moins satisfaisants que le carbonate.

Les alcoolates mixtes sont toujours détruits par un mélange glace-chlorure d'ammonium.

Après évaporation du solvant, les alcools cristallisent dans le goudron qui les accompagne. Comme la marche de l'hydratation est peu sensible à de faibles teneurs en impuretés, nous nous sommes limité à une purification sommaire ; en effet ces alcools sont indistillables et trop solubles dans tous les solvants usuels pour pouvoir être recristallisés plusieurs fois sans pertes importantes.

<sup>(4)</sup> G. I. JOZITSCH et V. I. LEBEDEV, *J. Soc. Ph. Ch. R.*, 1910, **42**, 1495.

<sup>(5)</sup> G. I. JOZITSCH, *J. Soc. Ph. Ch. R.*, 1903, **35**, 1273.

<sup>(6)</sup> G. I. JOZITSCH et SESLAWIN, *J. Soc. Ph. Ch. R.*, 1910, **42**, 1491.

<sup>(7)</sup> K. HESS et W. WELTZIAN, *Ber. chem. Gesells.*, 1921, **54**, 2511.

Nous avons donc utilisé, pour l'hydratation :

— le tripropynylcarbinol, cristallisé dans l'alcool,  $F = 137^{\circ}\text{--}138^{\circ}\text{C}$  (\*) (Jozitsch et Lebedew <sup>(1)</sup> indiquant  $137^{\circ}\text{C}$ ).

— le bisphénéthynylcarbinol, lavé à l'éther de pétrole,  $F = 88^{\circ}\text{--}89^{\circ}\text{C}$  (Jozitsch <sup>(2)</sup> indique  $F = 69^{\circ}\text{--}70^{\circ}\text{C}$ , mais J. Chauvelier <sup>(3)</sup> signale la variété polymorphique fondant à  $86^{\circ}\text{C}$ ).

— le triphénéthynylcarbinol, cristallisé dans le tétrachlorure de carbone et le benzène,  $F = 131^{\circ}\text{C}$  (déc.) (Jozitsch et Seslawin,  $F = 130^{\circ}\text{C}$  <sup>(3)</sup>).

## CHAPITRE II

### Hydratation du tripropynylcarbinol.

Ch. Prévost utilisait, pour cette réaction, l'acide sulfurique à 0,1 p. 100 ou l'acide acétique à 10 p. 100. Nous avons utilisé d'abord <sup>(9)</sup> l'acide sulfurique et constaté les faits suivants :

- le produit rouge obtenu est très soluble dans l'eau ;
- si l'on augmente la quantité de matière première sans employer davantage d'acide, la quantité de produit rouge en solution reste invariable, mais la quantité des produits accessoires insolubles dans l'eau augmente. Donc le rôle de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  n'est sans doute pas uniquement catalytique, cet acide est stœchiométriquement utilisé ;
- si l'on augmente la concentration en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , la coloration de la solution vire au violet.

En fait, le corps rouge contient de l'acide sulfurique, ce dernier disparaît donc peu à peu au cours de la réaction. Comme on doit s'astreindre à opérer en milieu peu acide, ce qui oblige à manipuler environ 1 litre d'acide pour faire entrer en réaction 1 g du carbinol, l'opération est peu pratique.

En revanche, l'emploi d'acide acétique permet d'hydrater, dans le même volume, des quantités beaucoup plus importantes de tripropynylcarbinol.

Là aussi, une concentration plus élevée en acide acétique tend à donner une solution violette, ce que nous avons d'abord voulu éviter.

Que l'on opère en milieu sulfurique ou en milieu acétique, le pro-

(\*) Sauf indication contraire, toutes les températures de fusion ont été déterminées au tube semi-capillaire chauffé au bain d'air. Les températures sont corrigées par comparaison de l'échelle du thermomètre à la série des produits servant d'étalons pour la microplatine chauffante de Kofler (Reichet, Wien).

(<sup>1</sup>) J. CHAUVELIER, *Ann. de Chim.*, 1948, **12**, 415.

(<sup>9</sup>) M. SIEMIATYCKI, *Comptes rendus*, 1950, **231**, 154.

duit obtenu est très hygroscopique : nous l'avons donc isolé sous forme de picrate, par action d'une solution d'acide picrique sur la solution acide réactionnelle.

Le picrate, essoré et recristallisé dans l'alcool, forme des losanges mordorés fondant à 176° C. Il est à peu près insoluble dans l'eau. Sa formule correspond à deux molécules de tripropynylcarbinol, une molécule d'eau et une molécule d'acide picrique.

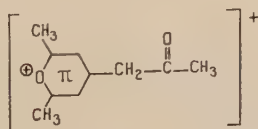
Son spectre d'absorption en solution acétique présente un maximum à 504 m $\mu$ . Si la solution colorée acide, qu'elle soit rouge ou violacée est traitée par l'acide perchlorique, il précipite une substance rouge de structure pâteuse ; dans le cas d'une solution violacée, la nuance violacée disparaît. La solution restante, séparée du précipité, peut précipiter le picrate rouge. La substance pâteuse, lavée au méthanol, laisse une poudre bleue, recristallisable dans le méthanol. Aiguilles bleues, fondant à 171° C. Son spectre d'absorption en solution acétique présente un maximum à 600 m $\mu$ .

Ce sel dérive d'un cation isomère de celui du corps rouge.

En dehors de ces deux produits, rouge et bleu, il n'est pas impossible que la solution contienne d'autres sels qu'il n'a pas été possible de caractériser par une réaction spécifique.

Par action des alcalis, il n'a pas été possible de passer aux bases : les produits se décolorent par une transformation irréversible. Il s'agit peut-être d'une ouverture du cycle pyrylium (pseudobase, forme dicétonique), suivie d'une crotonisation spontanée conduisant à un système aromatique. Collie<sup>(10)</sup>,<sup>(11)</sup> a en effet signalé la formation d'orcine dans le traitement basique de la diméthyl-2-6 pyrone.

Il est fort vraisemblable que la formation des produits rouge et bleu dérive du même cation origine, à savoir l'ion diméthyl-2-6 acétonyl-4 pyrylium.



L'intervention d'un cation analogue à partir du triphénéthynylcarbinol est proposée à la page 223. Il apparaît clair que le groupement — CH<sub>2</sub> — de ce cation doit être plus réactif que l'un des groupes — CH<sub>3</sub> car son carbone bénéficie des influences négativantes de toutes les fonctions actives de la molécule.

Il faut toutefois noter qu'Anker et Cook<sup>(3)</sup> ont obtenu une pyrylocyanine rouge à partir du perchlorate de diméthyl-2-6 méthoxy-4 pyry-

<sup>(10)</sup> N. COLLIE et W. S. MYERS, *J. Chem. Soc.*, 1893, **63**, 1124.

<sup>(11)</sup> N. COLLIE, *J. Chem. Soc.*, 1893, **63**, 332.

lium. Ceci montre que le méthyle en  $\alpha$  de l'oxygène nucléaire jouit déjà d'une très grande réactivité.

Cette réactivité des méthyles en  $\alpha$  et  $\gamma$  s'était déjà manifestée dans les synthèses de Riester <sup>(2)</sup>.

Il est donc probable qu'un de nos produits résulte d'une condensation aux dépens de ce groupe  $-\text{CH}_2-$  et que, peut-être, nous nous trouvons dans un cas analogue à celui de l'hydratation du triphénéthynylcarbinol dont il est question plus loin:

Nous n'avons pu malheureusement éclairer complètement cette constitution par des méthodes chimiques; il convient toutefois de noter que la présence des groupes  $-\text{CH}_3$  ouvre d'autres possibilités de condensation.

### Partie expérimentale.

Les méthodes d'hydratation proposées ici ont été élaborées en vue de réduire au minimum la formation du produit bleu, car, au départ, c'était uniquement le produit rouge qui faisait l'objet de ce travail.

**Hydratation sulfurique.** — Dans 1 litre d'eau chauffée à 75° C au bain-marie, on introduit 20 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique à 5 p. 100 et 1 g de tripropynylcarbinol. Après 10 minutes d'agitation mécanique à 85° C, le carbinol disparaît et la solution devient rouge intense. 1 g de carbinol est de nouveau introduit, en même temps que 6,6 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique de même concentration. Chaque nouvelle introduction peut être effectuée 5 minutes après la précédente. Par ce procédé on peut hydrater une quantité importante de carbinol tout en évitant l'utilisation de grandes quantités d'eau.

Après refroidissement, la solution rouge foncé est filtrée pour éliminer les insolubles d'aspect peu engageant. Comme le produit bleu qui accompagne le rouge n'est pas précipité par l'acide picrique, il peut être éliminé, soit avant, soit après la précipitation du picrate. Il semble préférable de l'éliminer avant la précipitation du picrate rouge, par addition de 10 cm<sup>3</sup> d'acide perchlorique (\*). Après un repos de quelques heures, la solution est filtrée. Le précipité, noyé dans une masse gélatineuse, est lavé au méthanol jusqu'à apparition d'une poudre bleue, laquelle est cristallisée dans le méthanol. On recueille ainsi des

---

(\*) Le produit bleu peut aussi être éliminé sous forme de fluoroborate qui, recristallisé dans le méthanol, se ramollit à partir de 145° C pour fondre à 160°-161° C.

aiguilles bleues fondant à  $171^{\circ}$  C ( $^{\circ}$ ). Les solutions acétiques présentent un maximum d'absorption à  $600\text{ m}\mu$ .

*Anal.* ( $^{\circ}$ ) : Tr. p. 100 : C, 58,07 ; H, 6,11 ; Cl, 8,65. — Calc. pour  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_3 + \text{HClO}_4$  : C, 58,46 ; H, 5,64 ; Cl, 8,63.

Après élimination du produit bleu le filtrat est chauffé et on y ajoute une solution bouillante d'acide picrique (en quantité calculée pour un rendement de 100 p. 100 en produit rouge). Après refroidissement, les cristaux verts formés sont essorés et recristallisés dans l'alcool. On isole ainsi des cristaux mordorés (losanges) se ramollissant à partir de  $157^{\circ}$  C pour fondre à  $176^{\circ}$  C et se décomposer aussitôt. Les solutions acétiques présentent un maximum d'absorption à  $504\text{ m}\mu$ .

En partant de 20 g de carbinol on obtient ainsi 18 g de picrate cristallisé, soit un rendement de 55 p. 100 de la théorie.

*Anal.* : Tr. : C, 58,04 ; H, 4,88 ; N, 7,70. — Calc. pour  $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{O}_3 + \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$  : C, 57,88 ; H, 4,68 ; N, 7,79.

**Hydratation acétique.** — On utilise l'acide acétique à 10 p. 100. Dans 1 litre d'acide 20 g de carbinol sont hydratés aisément. Après 1 heure de chauffage, entre  $85^{\circ}$  et  $90^{\circ}$  C, le traitement de la solution est analogue ; le rendement en produit rouge est plus faible, de l'ordre de 35 à 40 p. 100, mais la technique est un peu plus simple.

## CHAPITRE III

### Hydratation du bisphénéthynylcarbinol.

Cette réaction exige des conditions opératoires plus énergiques : température plus élevée et concentration en acide plus forte que dans les expériences précédentes. Nous avons donc utilisé comme milieu réactionnel un mélange d'acide acétique et d'acide sulfurique.

Dans la solution bouillante du carbinol dans l'acide acétique, on ajoute rapidement la totalité de l'acide sulfurique à 65 p. 100 nécessaire.

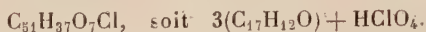
---

(\*) La détermination des températures de fusion des sels colorés est très difficile du fait du ramollissement des produits avant la fusion, ce qui peut être confondu avec celle-ci et du fait de l'opacité des produits à l'état fondu. Un chauffage lent provoque parfois la décomposition du produit avant la fusion. D'une manière générale, nous avons élevé la température rapidement de  $5^{\circ}$  à  $8^{\circ}$  C par minute, ce qui compromet la précision des mesures.

(\*\*) Les microanalyses citées dans ce travail ont été effectuées en partie au Laboratoire de microanalyse de l'École Normale Supérieure, et en partie au Laboratoire Municipal de la Ville de Paris ; nous les remercions tous deux vivement.



Après 1/4 d'heure d'ébullition, la réaction est terminée. Un colorant vert, précipité sous forme de perchlorate, est recristallisé dans l'acide acétique. Il fond à 196°-197°C et semble avoir pour formule brute :



Ses solutions acétiques présentent un maximum d'absorption vers 612 mμ.

La solution renferme encore en faible quantité un autre produit vert pâle et un peu de perchlorate de diphényl-2-6 pyrylium, que nous avons pu caractériser par transformation en diphényl-2-6 pyridine, obtenue par action d'une solution d'ammoniac, et que nous avons comparée avec un échantillon authentique <sup>(12)</sup>. Il convient de souligner que le sel de diphényl-2-6 pyrylium était bien le produit primaire attendu de cette réaction.

C. K. Liang <sup>(13)</sup> se borne à constater que, par action de l'acide sulfurique dans l'acide acétique, « les alcools diacétyléniques sont détruits ». Il cite d'ailleurs, dans son mémoire, le cas du bisphénéthynylcarbinol.

### Partie expérimentale.

10 g de bisphénéthynylcarbinol sont dissous dans 300 cm<sup>3</sup> d'acide acétique cristallisable, qui est porté ensuite à l'ébullition. On ajoute alors rapidement 30 g d'acide sulfurique à 65 p. 100 en poids. Une coloration verte apparaît presque immédiatement. Après 30 minutes de reflux, le mélange est refroidi et le résidu insoluble est séparé de la solution verte. On ajoute alors une solution de 20 cm<sup>3</sup> d'acide perchlorique concentré dans 600 cm<sup>3</sup> d'eau. Le précipité vert formé, essoré, lavé à l'eau et desséché, pèse 7,2 g. Après épuisement par le tétrachlorure de carbone et dessiccation, on obtient 3,4 g d'un perchlorate noir. Recristallisé dans l'acide acétique, il se présente en microcristaux noirs qui, desséchés à 80° C sous 0,05 mm de mercure, se ramollissent à partir de 175° C pour fondre à 196° C. Rendement : 29,8 p. 100 de la théorie.

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 77,92 ; H, 4,79 ; O, 12,59 ; Cl, 4,02. — Calc. pour  $\text{C}_{51}\text{H}_{36}\text{O}_3 + \text{HClO}_4$  : C, 78,52 ; H, 4,77 ; O, 12,19 ; Cl, 4,51.

Les solutions acétiques présentent un maximum d'absorption vers 612 mμ.

Après essorage, la solution vert clair, fortement opalescente, est partiellement neutralisée par le bicarbonate de sodium ; il se forme un

<sup>(12)</sup> C. PAAL, *Ber. Chem. Gesell.*, 1896, **29**, 798.

<sup>(13)</sup> C. K. LIANG, *Bull. Soc. Chem.*, 1933, **53**, 37.

précipité vert clair. Le filtrat devient presque incolore, mais il reste toujours opalescent. On le verse dans un excès d'ammoniaque aqueux. Le lendemain, la solution est épuisée à l'éther. Après évaporation de ce dernier, le résidu se présente sous la forme d'une huile. Il est distillé sous 0,1 mm de mercure, et cristallise après distillation. Recristallisé dans le minimum d'alcool, il forme de longues aiguilles fondant à 83°-84° C.

Celles-ci ne présentent aucune dépression du point de fusion par mélange avec un échantillon authentique de diphényl-2-6 pyridine préparé synthétiquement par une technique connue.

## CHAPITRE IV

### Hydratation du triphénéthynylcarbinol.

Le carbinol étant rigoureusement insoluble dans l'eau, même à chaud, Charles Prévost avait utilisé l'acide acétique comme solvant. Mais l'acide acétique présente de nombreux inconvénients et le rendement en produits colorés est très mauvais ; on peut l'estimer à moins de  $10^{-5}$  par comparaison de la coloration obtenue avec celle de solutions reproduites à partir du colorant isolé. Nous avons essayé divers solvants et surtout ceux qui sont miscibles à l'eau, pour deux raisons : rendre le milieu réactionnel homogène ; pouvoir précipiter les produits de cette réaction, insolubles dans l'eau. Après avoir essayé l'acétone, l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique (<sup>14</sup>), le tétrahydrofuranne et l'acide acétique, nous avons finalement employé le dioxanne. Ce solvant permet de mener la réaction en milieu presque homogène, et d'atteindre la température optima de la réaction qui se trouve aux environs de 85° C. De plus la précipitation du mélange réactionnel permet un essorage facile, ce qui n'est pas le cas avec l'alcool isopropylique ou l'acide acétique (précipité résineux). Comme la réaction est très sensible au rapport eau/acide sulfurique, nous avons toujours utilisé le dioxanne anhydre.

Notre but était l'isolement des produits bleus de l'hydratation du carbinol, seul aspect du problème qui retenait notre attention. Nous nous sommes limité à faire varier uniquement la concentration en acide sulfurique, en laissant inchangés les autres facteurs ; il résulte de ces essais que les meilleurs rendements en produits colorés bleus correspondent à l'utilisation d'acide sulfurique à une concentration comprise

(<sup>14</sup>) M. SIEMIATYCKI, *Comptes Rendus*, 1950, 231, 1592.

entre 43 et 45 p. 100. La réaction est facile et n'exige pas de précautions spéciales.

Le triphénéthynylcarbinol est dissous dans le dioxanne et chauffé au bain-marie. Quand la température atteint 70° C, on introduit rapidement, tout en agitant mécaniquement, la totalité de l'acide sulfurique. La température de la réaction est réglée par l'ébullition du mélange. Celui-ci se colore d'abord en vert, puis devient bleu foncé. Après 6 heures d'ébullition, la réaction semble avoir atteint son terme.

Le mélange refroidi se sépare en deux couches, la couche inférieure colorée en bleu, et la supérieure en vert sale. Nous avons d'abord cherché à analyser le mélange par décantation des deux couches, suivie d'une extraction de la couche inférieure par l'éther, et d'une extraction de la couche supérieure par le même solvant, après addition d'eau; mais cette technique est laborieuse et peu efficace.

Les produits sont donc précipités par addition d'une grande quantité d'eau, essorés et lavés (voir schéma de la séparation page 202).

Le filtrat K bleu verdâtre contient entre autres choses de faibles quantités d'aldéhyde benzoïque. Le précipité A est repris par le benzène et l'eau qu'il contient est éliminée par distillation azeotropique en continu. Le résidu B insoluble dans le benzène est constitué par des sulfates bleus (30 p. 100 du rendement théorique) et la solution benzénique C renferme un mélange de produits colorés très difficiles à analyser.

Pendant longtemps nous avons considéré le résidu B comme un produit homogène. Mais, en reprenant cette fraction par le chloroforme à froid, il apparaît que la moitié environ reste insoluble et que l'aspect extérieur du produit restant est différent de celui du mélange. L'insoluble est constitué de microcristaux brun doré à éclat métallique. Recristallisés dans le chloroforme ou mieux dans le dichloréthane, ils forment des microaiguilles se ramollissant à partir de 170° C pour fondre à 230° C. C'est ce produit que nous appellerons dorénavant BHSO<sub>4</sub> et dont l'étude fait l'objet de la deuxième partie de ce travail. La solution chloroformique D est mélangée avec un volume égal de benzène. Il précipite ainsi une laque bleue à reflets violacés (B'HSO<sub>4</sub>) dont le poids correspond à un rendement d'environ 10 p. 100. Pour une meilleure purification, on peut précipiter le perchlorate qui, recristallisé dans l'acide acétique, fond à 209° C et dont le spectre d'absorption en solution acétique présente des maxima à 404 mμ et à 592 mμ (\*). Sa composition n'est pas incompatible avec la formule C<sub>25</sub>H<sub>35</sub>O<sub>7</sub>Cl, soit :



(\*) Il est difficile de se prononcer avec trop d'assurance sur la netteté de la séparation des produits B'ClO<sub>4</sub>/B''ClO<sub>4</sub>, étant donné les difficultés du contrôle de cette séparation. Néanmoins, il paraît clair qu'on est en présence de deux individus chimiques distincts. C'est seulement la préparation des dérivés non salifiés qui permettrait de conclure.

La partie soluble dans le mélange benzène-chloroforme  $B''HSO_4$ , transformée en perchlorate  $B''ClO_4$  fond vers  $230^\circ C$ . Son spectre d'absorption en solution acétique présente des maxima à  $400 m\mu$  et à  $590 m\mu$  (\*). La composition de ce produit n'est pas incompatible avec la formule :  $C_{75}H_{53}O_9Cl$ , soit  $3(C_{25}H_{16}O) + HClO_4 + 2H_2O$ .

La solution benzénique C n'a pas été étudiée systématiquement. Plusieurs des composés qu'elle renferme sont instables, d'autres ont le caractère de hauts polymères. Elle contient des produits colorés en vert et en bleu, et un produit jaune H qui recristallisé dans le tétrahydrofurane devient orange à partir de  $180^\circ C$  environ et fond à  $249^\circ-250^\circ C$ . Sa formule brute serait  $C_{30}H_{38}O_5$ , soit  $2(C_{25}H_{16}O) + 3H_2O$ . Ce dérivé se forme en quantité plus abondante quand on abaisse la concentration en acide sulfurique. Par contre, si l'on augmente cette concentration on trouve dans cette fraction un corps incolore I difficilement soluble dans l'acétone qui recristallisé dans le benzène ou le dioxanne fond à  $187^\circ C$  et dont la formule brute serait  $C_{25}H_{16}O$ . Ce serait donc un isomère de la matière première (\*\*).

### Partie expérimentale.

Une solution de 50 g de triphénéthynylcarbinol dans  $250\text{ cm}^3$  de dioxanne anhydre est portée au bain-marie ; à une température voisine de  $70^\circ C$ , puis additionnée assez rapidement de 130 g d'acide sulfurique à 43 p. 100 (en poids). Le mélange est maintenu 6 heures à l'ébullition (environ  $85^\circ C$ ). L'agitation mécanique est nécessaire pendant toute la durée de l'opération, le milieu formant deux couches non miscibles en toutes proportions. Le mélange change de couleur au cours de la réaction, d'abord marron, puis vert, il devient enfin bleu vert très foncé. La réaction terminée, le mélange est refroidi, puis dilué de 2 litres d'eau distillée et abandonné pendant 12 heures. Le précipité formé A est essoré et lavé à l'eau jusqu'à ce que le filtrat passe incolore et que son  $pH$  s'inscrive entre 6 et 7. Le filtrat K bleu verdâtre est extrait à l'éther. La fraction étherée est lavée soigneusement à l'eau puis l'éther en est chassé. Le faible résidu, liquide à odeur d'aldéhyde benzoïque est distillé sous pression réduite. Le distillat est soumis à l'action d'une solution sulfurique de dinitro-2-4 phénylhydrazine. Le précipité orangé est cristallisé dans l'acétate d'éthyle. Il fond à  $241^\circ C$ , température non abaissée par mélange avec la dinitro-2-4 phénylhydrazone de l'aldéhyde benzoïque.

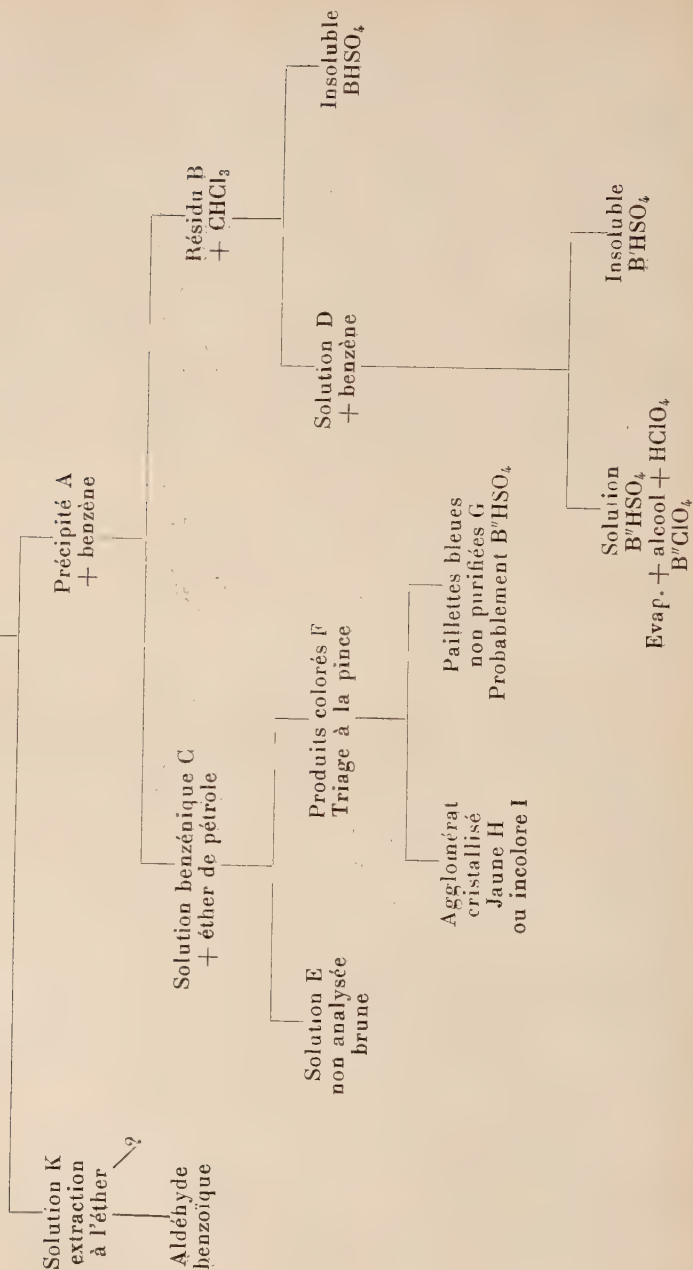
Le précipité A est additionné de  $300\text{ cm}^3$  de benzène, et l'eau est éliminée en continu, par entraînement azéotropique. Le mélange dessé-

(\*) Voir la note de la page 11.

(\*\*) Il n'est pas impossible que le produit I constitue un mélange.

## SCHEMA DE SEPARATION

Mélange réactionnel + eau





ché est refroidi, et le résidu B, insoluble dans le benzène (18 g) est séparé, par essorage, de la solution benzénique C fortement colorée en vert. Le résidu B est repris par 30 cm<sup>3</sup> de chloroforme froid. La partie insoluble BHSO<sub>4</sub> (9 g) constituée de microcristaux bruns à reflets métalliques est essorée.

A la solution chloroformique D est ajouté un égal volume de benzène. Le précipité obtenu formé de 6 g de B'HSO<sub>4</sub> bleu à reflets violacés est séparé de la solution bleue de B''HSO<sub>4</sub>. La solution de B''HSO<sub>4</sub> est ensuite évaporée. Le résidu (3 g) se présente sous forme d'une laque amorphe bleue, à reflets violacés. La séparation des produits contenus dans la solution benzénique C est laborieuse.

Le mélange abandonné 3 mois laisse déposer un solide F (10 g) qui est séparé de la solution E. Il se présente sous forme hétérogène (des fines paillettes bleu violacé enrobent des gros cristaux jaune verdâtre). Un triage à la pince permet de séparer sommairement ces deux produits. Le produit jaune (3,5 g) est recristallisé trois fois dans le tétrahydrofuranne (le produit jaune H). Les paillettes bleues n'ont pas été purifiées mais c'est très probablement encore le produit B'HSO<sub>4</sub>. Le produit incolore I peut être isolé, quand il est présent dans le mélange, en reprenant le résidu F par l'acétone. La solution brune E n'a pas été analysée.

**Le produit BHSO<sub>4</sub>** est recristallisé dans le chloroforme ou, mieux encore, dans le dichloréthane. La dissolution est longue et difficile. L'emploi d'un grand excès de solvant l'accélère, mais il faut alors éliminer cet excès avant de l'abandonner à la cristallisation. Le sulfate cristallise en petites aiguilles brunes à éclat métallique. Il est insoluble à chaud dans l'eau et le benzène, très peu soluble dans le méthanol, l'éthanol et le tétrachlorure de carbone, un peu plus dans l'acétone, par contre, assez soluble dans le dioxanne, le tétrahydrofuranne, le chloroforme, le dichloréthane, et très soluble dans l'acide acétique. Les cristaux se ramollissent à partir de 170° C pour fondre à 230° C.

Analyse de produit desséché 6 heures à 140° C sous 0,1 mm de mercure.

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 75,46; H, 4,73; S, 3,83. — *Calc.* pour C<sub>50</sub>H<sub>38</sub>O<sub>8</sub>S : C, 75,16; H, 4,79; S, 4,01.

Spectre ultra-violet proche et visible :  $\lambda_{\text{max}}$  392 m $\mu$  et 598 m $\mu$  (dans l'acétone et dans l'acide acétique).

Spectre infra-rouge (voir page 40) : absence de bande entre 4 000 et 3 450 cm<sup>-1</sup>, bandes à 1 650, à 1 605, à 1 594, à 1 574 cm<sup>-1</sup> (suspension dans l'huile de vaseline).

**Le sel B'HSO<sub>4</sub>**, en suspension dans l'alcool est agité longtemps avec un léger excès d'acide perchlorique. Une décoloration prononcée de la solution alcoolique est un indice de la fin de la réaction.

Le solide essoré  $B'ClO_4$  est recristallisé dans l'acide acétique glacial. Il est desséché à  $80^\circ C$  sous 0,01 mm de mercure pendant 6 heures. Il se ramollit vers  $195^\circ C$  pour fondre à  $209^\circ C$  et se décomposer à  $212^\circ C$ .

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 76,18 ; H, 4,63 ; Cl, 4,34. — Calc. pour  $C_{50}H_{35}O_7Cl$  : C, 76,67 ; H, 4,50 ; Cl, 4,53.

Spectre ultra-violet proche et visible :  $\lambda_{max}$  404 et 592 m $\mu$  (en solution dans l'acide acétique).

**Le troisième sel  $B''HSO_4$** , traité par l'acide perchlorique comme le second, et recristallisé de la même façon, se ramollit à partir de  $195^\circ C$  pour fondre vers  $230^\circ C$  et se décomposer vers  $235^\circ C$ .

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 79,00 ; H, 4,87 ; O, 12,37 ; Cl, 2,92. — Calc. pour  $C_{75}H_{53}O_9Cl$  : C, 79,45 ; H, 4,71 ; O, 12,70 ; Cl, 3,13.

Spectre ultra-violet proche et visible :  $\lambda_{max}$  400 et 590 m $\mu$  (en solution dans l'acide acétique).

**Le produit H**, recristallisé dans le tétrahydrofuranne, se présente en cristaux qui deviennent orangés à partir de  $180^\circ C$  et fondent à  $249^\circ C$  -  $250^\circ C$ . Ce produit paraît être sensible à la lumière et à la chaleur.

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 83,87 ; H, 5,66. — Calc. pour  $C_{50}H_{38}O_5$  : C, 83,54 ; H, 5,33.

**Le produit incolore I**, recristallisé dans le benzène ou le dioxanne, fond à  $187^\circ C$  en jaunissant.

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 89,49 ; H, 5,12. — Calc. pour  $C_{25}H_{16}O$  : C, 90,32 ; H, 4,86.

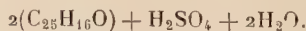
## DEUXIEME PARTIE

### STRUCTURE DU PRODUIT $BHSO_4$

#### CHAPITRE PREMIER

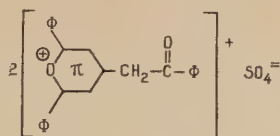
#### Etablissement de la formule brute.

La première difficulté rencontrée dans l'étude de cette structure était l'établissement de la formule brute <sup>(15)</sup>. L'analyse du produit, après le traitement déjà décrit aux pages 12 et 14, correspond à une formule brute  $C_{50}H_{38}O_8S$ , soit :



<sup>(15)</sup> M. SIEMIATYCKI, *Comptes Rendus*, 1956, **242**, 3088.

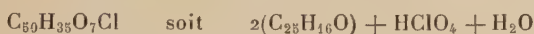
Nous pensions donc que notre produit était le sulfate neutre de diphényl-2-6 phénacyl-4 pyrylium :



selon le raisonnement développé à la page 223 pour le produit immédiat de l'hydratation des triples liaisons du triphénéthynylcarbinol. Mais la coloration du produit indiquait la présence de chromophores plus puissants que ceux présents dans cette formule présumée. Nous avons donc cherché à préparer des sels de monoacides. Tel est le cas du picrate, fondant à 144° C, dont la formule brute est  $\text{C}_{56}\text{H}_{37}\text{O}_{10}\text{N}_3$ , soit :



et du perchlorate fondant à 196° C de formule brute :



et dont le spectre d'absorption est identique à celui de  $\text{BHSO}_4$ .

De ces résultats on peut conclure trois choses :

1° que le cation organique résulte du doublement de la matière première,

2° qu'une molécule d'eau du sulfate ne fait pas partie du cation organique,

3° que le sulfate existe dans la molécule sous forme de sulfate acide.

La formule brute serait donc :



Cette hypothèse a été confirmée par le fait que la pseudobase BOH libérée est la même, que l'on parte du sulfate ou du perchlorate, d'après l'équation :



Obtenue par action de la potasse alcoolique, la pseudobase se présente en cristaux rouge brique (cristallisés à froid dans le mélange benzène-éther de pétrole) et fond nettement à 165° C ; son spectre d'absorption visible présente, en solution acétonique, un maximum à environ 448 m $\mu$ . La cryoscopie dans le benzène indique un poids moléculaire de 700, ce qui confirme le doublement de la molécule de départ. La base, traitée par un acide, redonne le colorant bleu, que nous avons pu aisément récupérer sous forme de picrate ou de perchlorate, identiques à ceux obtenus par double décomposition. Cette recherche préliminaire nous permet de tirer les conclusions suivantes.

Le cation coloré correspond à l'intervention de deux molécules de triphénéthynylcarbinol + une molécule d'eau + un proton :



La fonction salifiable est certainement un cation oxonium et, étant donné la structure de la matière première et la stœchiométrie de la formation de la base, il existe sous forme de cation pyrylium. Tout ceci sera confirmé en détail dans le chapitre suivant.

### Partie expérimentale.

**B-picrate :** 0,300 g du sulfate  $\text{BHSO}_4$  sont agités avec 0,090 g d'acide picrique en suspension dans 10 cm<sup>3</sup> d'alcool jus qu'à diminution sensible de la coloration de la solution alcoolique ; le produit essoré, recristallisé dans l'acide acétique, donne des aiguilles violacées. Desséchées à 80° sous 0,01 mm de mercure, elles fondent à 144° C.

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 73,51 ; H, 4,13 ; N, 4,79. — Calc. pour  $\text{C}_{56}\text{H}_{37}\text{O}_{10}\text{N}_3$  : C, 73,75 ; H, 4,09 ; N, 4,61.

**Perchlorate :** 0,250 g du sulfate  $\text{BHSO}_4$  sont mis en présence de 10 cm<sup>3</sup> d'alcool et de 0,3 cm<sup>3</sup> d'acide perchlorique concentré et agités jusqu'à ce que la solution devienne vert clair. Le produit est essoré et cristallisé dans l'acide acétique. Il donne des cristaux bruns d'aspect mordoré qui fondent à 196° C.

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 76,33 ; H, 4,64 ; O, 14,27 ; Cl, 4,26. — Calc. pour  $\text{C}_{50}\text{H}_{35}\text{O}_7\text{Cl}$  : C, 76,67 ; H, 4,50 ; O, 14,30 ; Cl, 4,53.

**Pseudobase :** 2,5 g du sulfate  $\text{BHSO}_4$ , en suspension dans l'alcool, sont agités avec de la potasse en pastilles, ajoutée au fur et à mesure de la dissolution, jusqu'à disparition de la coloration bleue de la solution. Cette dernière devient rouge clair ainsi que le précipité formé. Ce précipité, lavé à l'alcool, est desséché et repris par le benzène. La solution benzénique rouge foncé (environ 50 cm<sup>3</sup>) est séparée des cristaux de sulfate de potassium. Elle est diluée de 250 cm<sup>3</sup> d'éther de pétrole. Après deux jours, des cristaux rouge brique, bien formés, apparaissent sur les parois du récipient. Il est possible d'en recueillir 1,5 g, rendement 68,5 p. 100 de la théorie, ces cristaux fondent à 165° C, le spectre de leur solution acétonique présente un maximum à 448 mμ.

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 85,65 ; H, 5,32. — Calc. pour  $\text{C}_{50}\text{H}_{35}\text{O}_4$  : C, 85,69 ; H, 5,18.

Cryoscopie dans le benzène : substance G = 1,0853 g masse du benzène  $g = 16,2925$  g ;  $\Delta t = 0,049$  ;  $M = 680$ .

Le spectre infra-rouge, en suspension dans l'huile de vaseline (voir page 229), est analysé à la page 219.

**Formation du picrate et du perchlorate à partir de la base.** — La base, en suspension dans l'alcool, est agitée avec quelques gouttes d'acide sulfurique à 50 p. 100 jusqu'à disparition des cristaux rouge brique. La solution devient alors bleu foncé. On traite cette solution par les acides respectifs comme dans le cas de la préparation des sels à partir du sulfate de la base. Les produits obtenus sont identiques au picrate et perchlorate déjà décrits. La solution alcoolique d'acide sulfurique peut être remplacée par l'acide acétique.

## CHAPITRE II

### Analyse fonctionnelle.

Nous avons vu, de façon détaillée dans le chapitre précédent, les méthodes qui nous ont permis d'établir la formule brute du cation  $B^+$ .

Ce dernier renferme trois atomes d'oxygène <sup>(16)</sup> dont nous devons préciser le rôle avant de nous prononcer pour une formule développée du cation.

En fait :

- deux atomes d'oxygène se trouvent dans des noyaux hétérocycliques hexagonaux ;
- le troisième est un oxygène cétonique.

Ceci a pu être établi de la façon suivante :

**Mise en évidence du premier cycle oxygéné.** — Nous avons montré précédemment qu'un des atomes d'oxygène devait faire partie d'un cycle oxygéné porteur d'une charge positive (cation pyrylium).

En effet, par action sur le sel  $BHSO_4$  du carbonate d'ammonium <sup>(17)</sup>, <sup>(18)</sup>, <sup>(19)</sup>, <sup>(3)</sup>, on obtient, avec un rendement de 80 p. 100, un produit rouge orangé qui renferme un atome d'azote et que nous appellerons produit BN :



<sup>(16)</sup> SIEMIATYCKI, *Comptes Rendus*, 1956, **243**, 69.

<sup>(17)</sup> A. BAYER, *Ber. Chem. Gesells.*, **43**, 2338.

<sup>(18)</sup> W. DILTHEY, *J. prakt. Chem.*, 1921, **101**, 177.

<sup>(19)</sup> O. DIELS et K. ALDER, *Ber. Chem. Gesells.*, 1927, **60**, 716.

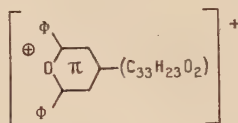


Ce produit fond à 220° C ; ses solutions acétoniques présentent un maximum d'absorption étalé entre 370 et 385 mμ, ses solutions acétiques pures en présentent deux à 335 et 412 mμ. Ses solutions acétiques à 95 p. 100 en présentent deux : à 328 et 506 mμ (voir les spectres, page 217).

Son oxydation permanganique, en solution acétonique fournit :

- du gaz carbonique ;
- de l'acide benzoïque ;
- de l'acide diphenyl-2-6-pyridine-4 carboxylique, identifié par comparaison avec un échantillon original.

On est donc en présence d'un groupement diphenyl-2-6 pyridyl-4, ce qui pour le cation initial B<sup>+</sup>, nous permet le développement partiel suivant :



**Existence d'une fonction cétonique.** — Traité en milieu sulfurique par la dinitro-2-4 phénylhydrazine, le sel BHSO<sub>4</sub> fournit une dinitrophénylhydrazone verte, plus soluble que la matière première et qui peut être isolée sous forme de perchlorate. Ce dernier, recristallisé dans l'acide acétique, fond à 202° C.

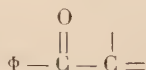
Le produit BN donne également une phénylhydrazone, rouge et qui fond à 232° C, la fonction cétone présente dans le sel BHSO<sub>4</sub> n'a donc pas disparu dans le composé BN.

Le spectre infra-rouge du sulfate de cation B<sup>+</sup> ne présente pas de bandes d'absorption entre 4 000 et 3 500 cm<sup>-1</sup>, mais il possède une bande à 1 653 cm<sup>-1</sup>.

Parallèlement le spectre du produit BN présente les mêmes caractéristiques dans ces régions.

On a donc, dans les deux produits, absence des bandes O — H et abaissement considérable de la fréquence cétonique caractéristique d'une forte conjugaison du carbonyle. L'examen des polarités dans la molécule du triphénéthynylcarbinol incite à penser que l'hydratation place les carbonyles en α des noyaux benzéniques ; mais les phénylcétone absorbent entre 1 700 et 1 680 cm<sup>-1</sup>, les cétones éthyléniques entre 1 685 et 1 665 cm<sup>-1</sup>.

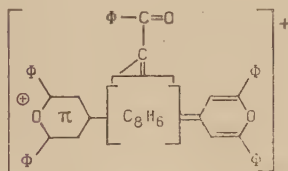
Ceci, joint à la coloration profonde de notre produit, nous a amené à supposer une structure hautement conjuguée, telle que :



dont nous établirons par la suite l'existence.

**Mise en évidence d'un second cycle oxygéné.** — Le fait que le cation  $B^+$  se forme à partir de 2 molécules de triphénéthynylcarbinol peut laisser supposer l'existence d'un deuxième cycle hexagonal oxygéné. Cependant le cation  $B^+$  est univalent, et son spectre d'absorption est pratiquement le même en solution acétique et acétonique, ce qui n'est pas le cas nous l'avons vu pour le produit BN.

S'il existe bien un second noyau oxygéné, le cation ne portant qu'une seule charge positive, et si ce noyau est conjugué du groupement pyrylium, on se trouverait en présence d'un composé apparenté à ceux que Riester et Wizinger ont décrits sous le nom de pyryloxyanines et représentables par le schéma :



Dans le tronçon  $C_8H_6$  il faut comprendre un noyau benzénique puisque 2 molécules de triphénéthynylcarbinol sont intervenues; donc ce tronçon de  $C_8H_6$  se décompose en  $C_6H_5 - C_2H$ .

Pour mettre en évidence le deuxième noyau oxygéné, nous avons eu recours à l'action, en milieu acétique bouillant, de l'acétate d'ammonium, méthode qui permet de passer des pyrones aux pyridones<sup>(20)</sup>,<sup>(21)</sup>.

Le produit BN, ainsi traité, se décolore et donne des aiguilles fibreuses incolores fondant à 196° C que nous appellerons BNNH.

Dans les mêmes conditions opératoires, on peut obtenir le composé BNNH à partir du sulfate de la base B.

Sa formule brute est  $C_{50}H_{36}ON_2$ . La réaction globale est donc :



Cette molécule renferme donc un atome d'hydrogène de plus que la molécule de départ. Néanmoins la recherche des hydrogènes mobiles est négative, à froid comme à chaud : on peut donc exclure la formation d'un noyau dihydropyridinique, et penser à l'apparition d'un second noyau pyridinique.

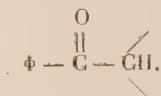
Le produit BNNH donne une dinitrophénylhydrazone orangée fondant à 216° C; son spectre d'absorption infra-rouge ne possède pas de bandes entre 4 000 et 3 500  $cm^{-1}$  mais il présente une bande à 1 683  $cm^{-1}$  et une bande à 1 453  $cm^{-1}$  (Le spectre est obtenu par évaporation sur sel gemme de la solution du dérivé BNNH dans le tétrahydrofuranne). On voit que la fréquence cétonique (1 683  $cm^{-1}$ ) est élevée par rapport

<sup>(20)</sup> J. A. LEBEN, *Ber. Chem. Gesells.*, 1896, **29**, 1673.

<sup>(21)</sup> J. FRIED et R. C. ELDERFIELD, *J. Org. Chem.*, 1941, **6**, 566.

à celles que donnent les produits  $\text{BHSO}_4$  et BN et se trouve dans le domaine des phénylcétone non conjuguées.

On peut donc admettre une disparition de la conjugaison entre le groupe benzoyle et le reste de la molécule, ceci étant probablement dû à une migration de la double liaison, qui conduirait à un système tel que :

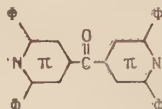


Nous indiquerons ultérieurement le mécanisme de formation du composé BNNH qui rend compte de l'introduction, dans cette partie de la molécule, d'un atome d'hydrogène supplémentaire.

De toute façon, il fallait démontrer la présence dans le produit BNNH d'un second noyau pyridique.

L'oxydation du corps BNNH, par le permanganate de potassium en milieu acétonique fournit, en dehors de gaz carbonique et d'acide benzoïque, un produit neutre, incolore, fondant à  $201^\circ \text{C}$ , de formule brute  $\text{C}_{35}\text{H}_{24}\text{ON}_2$ , celui-ci fournit une dinitrophénylhydrazone jaune, fondant à  $302^\circ\text{--}303^\circ \text{C}$  et une oxime fondant à  $236^\circ \text{C}$ . Le spectre d'absorption infra-rouge présente une bande à  $1661 \text{ cm}^{-1}$ .

Cette cétone renferme déjà un groupe diphényl-2-6 pyridyl-4; nous avons supposé qu'elle avait une structure symétrique, ce qui fut confirmé par la synthèse de la *bis*(diphényl-2-6 pyridyl-4) cétone :



laquelle est bien identique à notre produit de dégradation (même point de fusion mélangé du produit et de ses dérivés caractéristiques). Cette synthèse est décrite dans l'Annexe I (p. 226).

### Partie expérimentale.

**Préparation du produit BN.** — On porte à reflux le mélange de 3 g du sel  $\text{BHSO}_4$  et de 3 g de carbonate d'ammonium dans  $50 \text{ cm}^3$  d'alcool jusqu'à ce que le carbonate d'ammonium cesse de se déposer dans le réfrigérant. Il se forme un précipité rouge clair. La solution alcoolique est orangée. Le précipité desséché est repris par le benzène. La solution benzénique (environ  $50 \text{ cm}^3$ ) est séparée du sulfate d'ammonium. On ajoute à la solution benzénique rouge  $350 \text{ cm}^3$  d'alcool et l'azéotrope benzène-alcool est chassé sous une pression d'environ 100 mm de mer-

cure. Lorsque l'ébullition devient tumultueuse, on porte à reflux sous pression normale et laisse grossir les cristaux.

Les cristaux rouge-orangé fondent à  $218^{\circ}$  C. Le produit, recristallisé dans un mélange alcool-acétate d'éthyle, fond à  $220^{\circ}$ ; cristallisé à froid dans un mélange benzène-éther de pétrole, il fond à la même température. Ses solutions acétoniques présentent un maximum d'absorption qui s'étale entre 370 et 385 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 4,26$ ), ses solutions dans l'acide acétique pur en présentent deux, l'un à 335 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 4,36$ ) et l'autre à 412 ( $\log \epsilon = 4,09$ ), ses solutions dans l'acide acétique à 95 p. 100 en présentent également deux, l'un à 328 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 4,43$ ) et l'autre à 506 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 4,47$ ). Le spectre infra-rouge en suspension dans l'huile de vaseline (voir annexe II) présente, entre autres choses, l'absence de bandes entre 4000 et 3500  $\text{cm}^{-1}$ , une bande à 1653  $\text{cm}^{-1}$ , un épaulement à 1603  $\text{cm}^{-1}$  et deux bandes respectives à 1599 et 1584  $\text{cm}^{-1}$ .

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 88,07; H, 5,20; N, 2,06. — Calc. pour  $\text{C}_{59}\text{H}_{35}\text{O}_2\text{N}$  : C, 88,10; H, 5,14; N, 2,05.

**Perchlorate de la dinitro-2-4 phénylhydrazone du cation  $\text{B}^{+}$ .** — 0,250 g de sulfate bleu, en suspension dans 10  $\text{cm}^3$  d'éthanol, sont agités pendant 4 heures avec une solution de 0,200 g de dinitro-2-4 phénylhydrazine dans 1,5  $\text{cm}^3$  d'acide sulfurique, 1  $\text{cm}^3$  d'eau et 15  $\text{cm}^3$  d'éthanol. Les cristaux bleus disparaissent et la solution devient vert foncé. Après addition de 0,3  $\text{cm}^3$  d'acide perchlorique à 60 p. 100 dans 2  $\text{cm}^3$  d'eau, et agitation pendant 1 heure, le précipité est essoré, recristallisé dans 15  $\text{cm}^3$  d'acide acétique, et desséché pendant 8 heures à  $80^{\circ}$  C sous 0,02 mm de mercure. On obtient 0,180 g de cristaux bleu violacé, fondant à  $202^{\circ}$  C. Rendement : 58 p. 100 de la théorie.

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 69,69; H, 4,23; N, 5,47; Cl, 3,31. — Calc. pour  $\text{C}_{56}\text{H}_{39}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{Cl}$  : C, 69,81; H, 4,08; N, 5,82; Cl, 3,68.

**Dinitro-2-4 phénylhydrazone du composé BN.** — 0,200 g du composé sont dissous dans 30  $\text{cm}^3$  d'une solution alcoolique de gaz chlorhydrique et mélangés à 0,116 g (100 p. 100 d'excès) de dinitrophénylhydrazine dissoute dans 25  $\text{cm}^3$  du même solvant. Après 1 heure, on ajoute 10  $\text{cm}^3$  d'eau. Un précipité cristallisé rouge brique (feuilletés brillants) se forme au bout de 48 heures (0,250 g). Le précipité est recristallisé dans un mélange alcool-acétate d'éthyle,  $F = 232^{\circ}$  C (0,230 g). Rendement : 91 p. 100 de la théorie.

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 67,82; H, 4,82; N, 8,12. — Calc. pour  $\text{C}_{56}\text{H}_{39}\text{O}_5\text{N}_5$  : C, 78,03; H, 4,56; N, 8,12.

**Oxydation permanganique du composé BN. Premier essai.** — On dissout 1,5 g du composé BN dans 250  $\text{cm}^3$  d'acétone anhydre distillée

sur permanganate, et on ajoute, par petites portions, 5,56 g de permanganate de potassium. Après 3 heures d'agitation à froid, et 1 heure d'agitation à chaud, la coloration de la solution permanganique persiste. La solution est décolorée avec quelques gouttes de méthanol. Le précipité formé de bioxyde de manganèse et de sels de potassium est essoré et extrait au Soxhlet pendant 3 heures par de l'acétone. Les solutions acétoniques sont réunies et le solvant évaporé. Le résidu rosâtre (0,77 g) ne fond pas à 350° C, sur le bloc Maquenne. Ce précipité est alors dissous à chaud dans 50 cm<sup>3</sup> d'eau et introduit dans 10 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique à 10 p. 100. Il apparaît un précipité volumineux, qui est extrait à l'éther. Après évaporation le résidu blanchâtre est recristallisé dans l'alcool, dans lequel il se montre peu soluble. Il en résulte de fines aiguilles (0,53 g) fondant à 278° C en tube capillaire fermé. Il ne se manifeste pas d'abaissement de la température de fusion par mélange avec l'acide diphenyl-2-6 pyridine-4 carboxylique préparé par synthèse. Rendement 88 p. 100 de la théorie. Le précipité salin est extrait 4 fois à l'eau bouillante. La solution jaunâtre est introduite dans 20 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique à 10 p. 100. On observe un dégagement gazeux et la formation d'un précipité blanc ouateux. La solution est extraite à l'éther. Après évaporation de l'éther il reste 0,92 g d'un résidu qui est sublimé à 100° sous 15 mm de mercure. Les aiguilles sublimées fondent à 122° au tube capillaire fermé et ne présentent pas d'abaissement de la température de fusion avec l'acide benzoïque. Rendement : 86 p. 100 de la théorie (en comptant quatre noyaux benzéniques participant à sa formation).

**Deuxième essai.** — Cet essai est destiné à mettre en évidence la formation du gaz carbonique. On utilise un défaut de permanganate (4,63 g). L'opération est conduite dans les mêmes conditions que précédemment. La coloration du permanganate disparaît à la fin de la réaction. La coloration jaune due au dérivé non oxydé persiste. La solution aqueuse des sels de potassium est acidifiée comme dans le premier essai. Le gaz dégagé, entraîné par de l'azote (exempt de gaz carbonique), trouble l'eau de baryte, c'est donc du gaz carbonique.

Le produit BN(C<sub>50</sub>H<sub>35</sub>O<sub>2</sub>N) est dégradé en 1 molécule d'acide diphenyl-2-6 isonicotique, 4 molécules d'acide benzoïque et probablement 4 molécules de gaz carbonique :



**Préparation du composé BNNH à partir du composé BN.** — 2,66 g du produit BN sont portés à l'ébullition à reflux pendant 4 heures dans 40 cm<sup>3</sup> d'acide acétique en présence de 2 g d'acétate d'ammonium. La solution, d'abord rouge foncé, devient ensuite rouge clair et un préci-



pité blanc fibreux se prend en masse et occupe tout le volume du mélange réactionnel. Le produit est essoré, lavé à l'acide acétique et à l'eau. Recristallisé deux fois dans l'acide acétique à 95 p. 100 il donne des cristaux fibreux  $F = 196^{\circ} \text{C}$ , rendement 79 p. 100 de la théorie.

**Préparation directe du composé BNNH à partir du sulfate bleu.** — 5 g de sulfate du cation  $B^{+}$  sont portés à reflux avec 6 g d'acétate d'ammonium dans 60  $\text{cm}^3$  d'acide acétique pur. Après 15 minutes d'ébullition, la solution devient rouge. Après 30 minutes apparaissent quelques flocons blancs. Le reflux est maintenu pendant 6 heures. La coloration rouge de la solution persiste. Le lendemain un produit rosâtre pris en masse est essoré, lavé à l'acide acétique, à l'eau et à l'alcool. Le produit desséché pèse 4,04 g. Il est recristallisé deux fois dans l'acide acétique à 95 p. 100; incolore il fond à  $196^{\circ} \text{C}$  et ne présente pas d'abaissement de température de fusion par mélange avec le produit préparé à partir du composé BN. On obtient 3,50 g de produit, c'est-à-dire 82 p. 100 de la théorie.

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 88,09; H, 5,08; N, 4,10; H mob., 0,00, — Calc. pour  $\text{C}_{50}\text{H}_{36}\text{ON}_2$  : C, 88,20; H, 5,33; N, 4,12.

Son spectre ultra-violet est caractérisé par un  $\lambda_{\text{max}}$  vers 250  $\text{m}\mu$ . Son spectre infra-rouge (voir Annexe II) par l'absence de bande entre 4 000 et 3 500  $\text{cm}^{-1}$  et par la présence, entre autres, de bandes à 3 049, 2 980, 1 683, 1 599, 1 584, 1 551, 1 495 et 1 453  $\text{cm}^{-1}$  (Le spectre est déterminé sur un échantillon obtenu par évaporation de la solution dans le tétrahydrofurane sur une lame de sel gemme).

Par addition de 25 p. 100 d'alcool aux solutions acétiques provenant de la réaction et des cristallisations, on précipite un produit (environ 0,45 g), qui recristallisé dans le mélange alcool-acétate d'éthyle, fournit de longues aiguilles,  $F = 265^{\circ} \text{C}$ .

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 90,25; H, 5,30; N, 4,41. — Calculé pour  $\text{C}_{50}\text{H}_{34}\text{N}_2$  : C, 90,60; H, 5,17; N, 4,23.

**Préparation de la dinitro-2-4 phénylhydrazone du composé BNNH.** — 0,15 g de composé sont dissous dans 30  $\text{cm}^3$  d'une solution alcoolique de gaz chlorhydrique. Cette solution est additionnée de 1,2 g de dinitro-2-4 phénylhydrazine dissous dans 10  $\text{cm}^3$  du même solvant. La solution est orangée. Après 24 heures l'addition de 10  $\text{cm}^3$  d'eau provoque l'apparition d'un louche. Une partie de l'alcool est évaporée sous pression réduite. Le reste est abandonné pendant 24 heures à la cristallisation. Le précipité orange formé, essoré et recristallisé dans l'acétate d'éthyle fond à  $216^{\circ} \text{C}$ .

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 77,76; H, 5,04; N, 9,38. — Calculé pour  $\text{C}_{50}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{N}_6$  : C, 78,12; H, 4,68; N, 9,76.

**Oxydation permanganique du produit BNNH.** — 1 g du produit dissous dans 200 cm<sup>3</sup> d'acétone anhydre distillée sur permanganate est traité par 1,7 g de permanganate introduit par petites portions. Après 20 heures, la coloration du permanganate persiste. Elle ne disparaît pas après 1 heure de reflux. Quelques gouttes de méthanol provoquent la décoloration de la solution. Le précipité de bioxyde de manganèse essoré est extrait par l'acétone, pendant 2 heures dans l'appareil de Soxhlet. Les solutions acétoniques sont réunies et l'acétone évaporée. Le résidu (0,67 g) fond à 192° C. Recristallisé dans l'acétone il se présente sous forme d'aiguilles prismatiques transparentes fondant à 202° C-203° C qui ne donnent pas d'abaissement de la température de fusion par mélange avec la *bis*(diphényl-2-6 pyridyl-4) cétone ; les dinitro-2-4 phénylhydrazones sont également identiques (Rendement 94 p. 100 de la théorie).

Le précipité de bioxyde de manganèse est extrait 5 fois à l'eau bouillante et introduit dans 10 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique à 10 p. 100. On observe un dégagement gazeux. L'acide précipité, sous forme de flocons, est extrait à l'éther. Après l'évaporation du solvant il reste un solide jaunâtre (0,28 g) qui est sublimé à 100° C sous 12 mm de mercure. On obtient des aiguilles blanches qui fondent à 122° C au tube capillaire fermé. Pas d'abaissement de la température de fusion par mélange avec l'acide benzoïque. Rendement 78 p. 100 de la théorie (compté pour deux noyaux benzéniques). Le deuxième essai a été effectué avec un défaut de permanganate, à savoir 1,40 g, en vue de mettre en évidence la formation de gaz carbonique. Toutes ces opérations ont été effectuées dans les mêmes conditions que dans le premier cas. Le gaz carbonique a été mis en évidence de la même façon. Néanmoins le dégagement gazeux a été plus faible que dans le cas de l'oxydation du produit BN.

Le produit BNNH est dégradé en une molécule de *bis*(diphényl-2-6 pyridyl-4) cétone, deux molécules d'acide benzoïque et probablement une molécule de gaz carbonique :



### CHAPITRE III

#### Établissement de la structure.

Les recherches précédemment décrites nous ont permis de connaître la majeure partie de l'édifice moléculaire en étude.

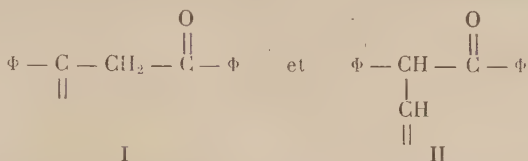
Pour connaître la totalité du squelette, il reste à établir la structure d'un chaînon porté par l'atome de carbone du produit BNNH, carbone

qui relie les deux noyaux diphényl-2-6 pyridiques, substitués en 4, et à fixer la place de la double liaison.

Le chaînon a pour formule brute :



Ainsi que nous l'avons montré, dans le chapitre précédent, ce chaînon doit comporter un groupe benzoyle non conjugué, ce qui nous donne à choisir entre les deux formules développées suivantes :

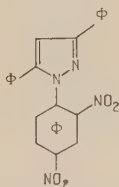


Dans les deux cas, puisqu'il n'y a pas de conjugaison, la double liaison doit unir la partie connue de la molécule à celle dont la structure reste à déterminer.

Notons encore que le spectre infra-rouge du composé BNNH comporte une bande à  $1453 \text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la position de la bande de  $-CH_2-$ , ce qui incite à envisager la formule I.

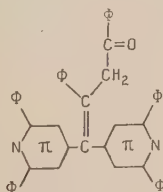
Le problème a été résolu par une ozonisation<sup>(16)</sup>. En effet, celle-ci donne :

- la dipyridylcétone déjà décrite,
- du dibenzoylméthane, identifié par action de la dinitro-2-4 phénylhydrazine, qui conduit finalement au diphényl-3-5 (dinitro-2-4) phényl-1]pyrazole



lui-même identifié par comparaison à un échantillon authentique<sup>(22)</sup> ( $F = 152^\circ \text{C}$ ) obtenu indépendamment.

On connaît donc la structure du produit BNNH, soit :

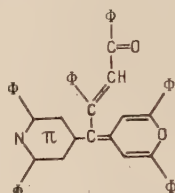


<sup>(22)</sup> W. CROXALL et J. O. VAN HOOK, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 2422.

Il convient maintenant de remonter au cation  $B^+$  en suivant à l'envers le cycle des transformations qu'il a subies.

L'étude, dans le chapitre précédent, du produit BN nous a montré l'existence du noyau pyridique et nous a amené à supposer la présence d'une phénylcétone  $\alpha$ -éthylénique.

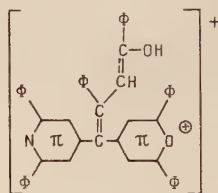
On arrive donc pour BN à la formule ci-dessous :



Dans des cas plus simples, J. A. Leben, J. Fried et R. C. Elderfield, employant la méthode à l'acétate d'ammonium, avaient obtenu des pyridones. Ici, au contraire, il se forme à partir du produit BN, un nouveau noyau pyridique, la molécule renfermant un atome d'hydrogène de plus ; il y a corrélativement migration d'une double liaison et la conjugaison disparaît.

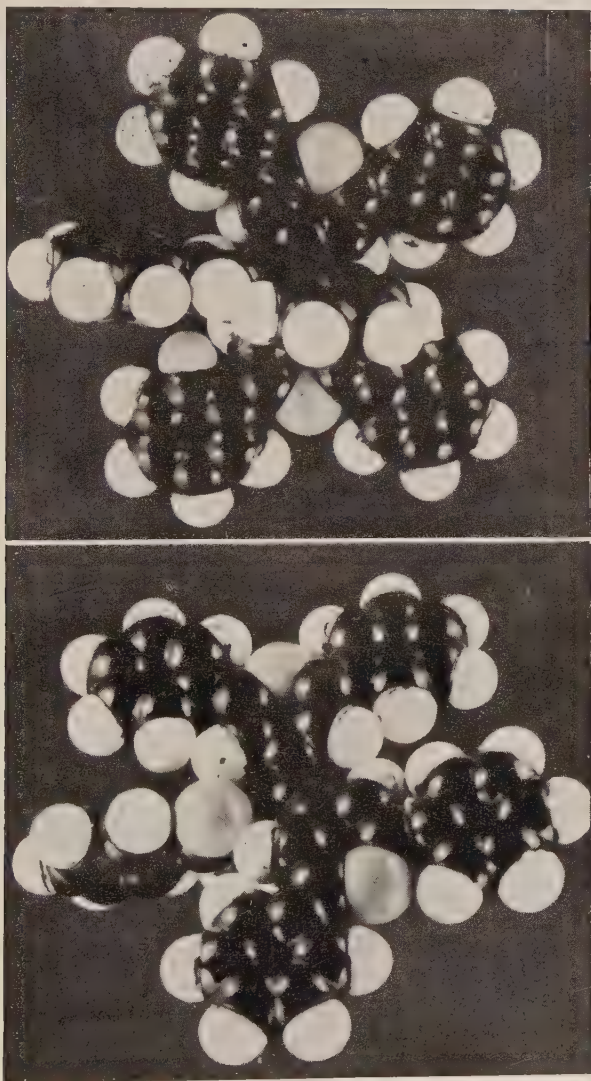
Toutes ces constatations concordent pour expliquer le rôle joué, dans cette réaction, par l'acidité du milieu.

L'effet bathochrome de la salification sur le produit BN nous a incité à admettre la salification du noyau pyranique selon :



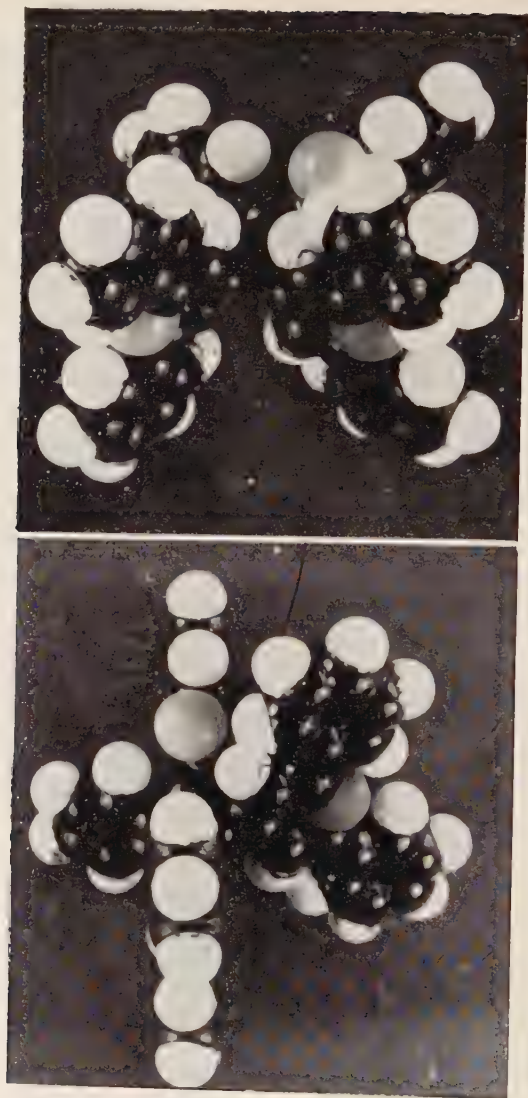
système dans lequel le carbonyle est énolisé.

La salification du produit BN par l'acide acétique mérite une certaine attention. Nous avons signalé <sup>(16)</sup> que le spectre de ce produit en solution acétique comporte deux maxima l'un vers 410 et l'autre vers 500 m $\mu$ . Or ces maxima sont abaissés par rapport au maximum du spectre en solution acétonique. Comme l'intensité de la coloration rouge des solutions acétiques du produit est très forte nous voulions révéifier ce spectre. Nous nous sommes aperçu que ces solutions dans l'acide acétique pur, initialement rouges, deviennent très rapidement jaunes. Le spectre de cette solution jaune ne présente pas de maximum vers 500 m $\mu$  mais il en comporte bien un à 412 m $\mu$ . Par contre, en utilisant l'acide acétique à 95 p. 100 la coloration rouge intense persiste très longtemps et le spectre présente un maximum à 506 m $\mu$  et l'absence



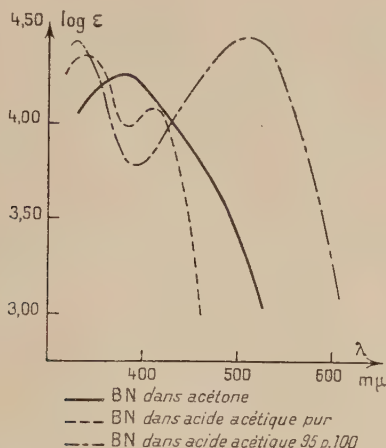
Deux vues perspectives dans l'hypothèse du système cyaninique plan.





Deux vues perspectives dans l'hypothèse de la planéité  
du système formé d'un chromophore « vinopyronique ».

de maximum à 412 m $\mu$ . Cette transformation ne paraît pas être réversible à chaud, même en présence d'eau. Donc, le spectre initial avait été déterminé sur un produit en cours de transformation.

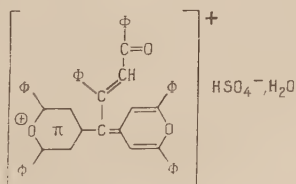


Il nous paraît plausible d'expliquer ce phénomène par le passage de la forme énolique à la forme cétonique plus stable, ce qui élimine de la conjugaison une double liaison et un noyau phényle. La présence d'eau dans l'acide acétique hydraterait l'hydroxyle énolique en le stabilisant (?).

Quoi qu'il en soit, la réaction qui conduit au produit BNNH se fait en présence d'eau (acétate d'ammonium hydraté) et pendant la durée de la réaction la solution acétique reste rouge.

Il apparaît donc que dans cette salification, il y a attaque du carbonyle par le proton, ce qui entraîne un déplacement du système conjugué et l'apparition du cation pyrylium. L'action de l'ammoniac s'exerce alors sur le sel de pyrylium comme c'est le cas pour le premier noyau lors de la formation du produit BN. Le produit étudié est le vinylogue d'une pyrone; on peut dire que nous sommes ici en présence d'une vinopyrone, ou d'une anhydrobase, d'après le terme utilisé pour des structures semblables.

Nous sommes maintenant en état de remonter de la structure du produit BN à celle du cation B $^+$ , donc, de donner la formule complète du sel BHSO $_4$ , soit :



On voit que le produit  $\text{BHSO}_4$  appartient bien, comme on l'avait déjà supposé, à la série des pyrylocyanines ; c'est le sulfate acide de *bis*[diphényl-2-6 pyrylo (4)] monométhynyl [diphényl-1-3 propène-1 one-3 yl-1] cyanine. Certains termes de cette série, non substitués sur les carbones extracycliques, ont été étudiés par Riester et ce sont précisément Riester et Wizinger qui ont donné son nom à cette série de colorants.

Nous pouvons dire avec une quasi-certitude que les sels colorés décrits dans la première partie de ce travail appartiennent à cette série.

Pour achever l'étude du cation  $\text{B}^+$  il convient de connaître la disposition de ses éléments dans l'espace. Or l'étude des modèles moléculaires montre que si les deux noyaux oxygénés s'approchent du même plan (la planéité absolue des deux noyaux n'est pas réalisable sur des modèles), le radical benzylidénylacétophénone doit se trouver hors de ce plan (voir planche I).

Si, par contre, nous imposons la planéité du système formé d'un noyau pyranique et du carbonyle, comme c'est probablement le cas pour le dérivé BN, le noyau salifié et un groupe phényle se trouvent hors du plan (voir planche II).

Or, les spectres d'absorption nous permettent de distinguer deux maxima dont l'un, plus fort d'ailleurs (598 m $\mu$ ), coïncide presque exactement avec celui du sel de la *bis*[2,6 diphényl (4)] monométhine-cyanine signalée à 600 m $\mu$  par Wizinger<sup>(23)</sup>.

Nous retrouvons ce même effet spectral dans le spectre effectué en solution acétique, ce qui semble indiquer que l'ion  $\text{B}^+$  garde toujours la même configuration spatiale pyrylocyaninique. Cette stabilité du plan pyrylocyaninique explique que la salification du second noyau oxygéné soit impossible.

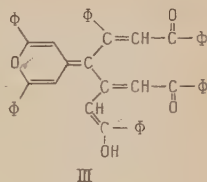
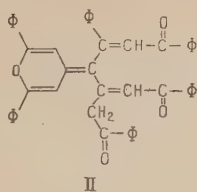
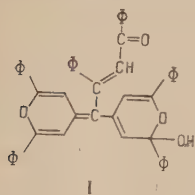
C'est le contraire qui semble se produire avec le produit BN. Nous avons déjà expliqué sa salification « vinylogue ». Or cette salification n'est possible que si l'on admet la planéité du système conjugué. Ce qui est d'ailleurs confirmé par l'effet bathochrome de cette salification. Nous voyons donc que le remplacement du noyau salifié par un noyau pyridique diminue la rigidité du système cyaninique.

Bien que la structure de la base BOH soit sans importance pour l'étude de celle du cation coloré  $\text{B}^+$  et que sa relative instabilité en rende l'étude chimique assez difficile, nous désirons faire ici quelques remarques sur cette structure.

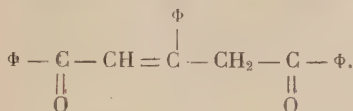
La libération de la base correspondant non pas à un départ du proton, comme c'est le cas pour les sels d'amines ou les sels des pyrones, mais à une addition d'anion hydroxyle, la pseudobase BOH peut théoriquement exister sous trois formes : la forme pyranol I, la forme dicétonique ouverte II, la forme dicétonique énoisée III.

(23) R. WIZINGER-AUST, *Extrait des Comptes Rendus du XXVII<sup>e</sup> Congrès international de Chimie industrielle*, Bruxelles, 11-20 septembre 1954.

Il y a tout lieu de croire que c'est la forme dicétonique II (ou plutôt tricétonique) qui prédomine, et ceci paraît être corroboré par des études



entreprises dans la même série ; en effet J. A. Berson <sup>(24)</sup> étudiant spectralement la pseudo-base du cation triphényl-2-4-6 pyrylium, conclut aussi à la prédominance de la forme dicétonique :



En dehors de l'étude dans l'ultra-violet, qui est en accord avec le spectre infra-rouge, celui-ci présente :

- une absence de bandes entre 2,5 et 2,9  $\mu$ , ce qui montre l'absence de groupe O — H,
- un doublet intense à 5,95 — 5,98  $\mu$  (1 681-1 669  $\text{cm}^{-1}$ ),
- une bande forte à 6,08  $\mu$  (1 645  $\text{cm}^{-1}$ ) attribuée à la partie chalconique de la molécule.

Or, le spectre infra-rouge de la pseudo-base BOH est caractérisé par l'absence :

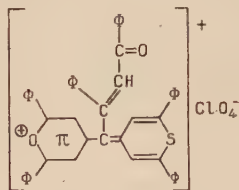
- de bande entre 4 000 et 3 500  $\text{cm}^{-1}$ ,
- une bande cétonique à 1 648  $\text{cm}^{-1}$ , accompagnée par deux épaulements, l'un à 1 669  $\text{cm}^{-1}$  et l'autre à 1 637  $\text{cm}^{-1}$ .

Déjà l'absence des bandes indiquant la vibration O — H fait penser à la formule II, mais dans la région du carbonyle nous retrouvons des analogies frappantes avec les résultats de J. A. Berson. En effet l'épaulement à 1 669  $\text{cm}^{-1}$  coïncide avec une des bandes du doublet que Berson attribue à la partie phénacylique de sa molécule. Notre bande principale ne diffère que de 3  $\text{cm}^{-1}$  de la bande forte que Berson attribue à la partie chalconique de sa molécule. Sans se prononcer sur la contribution du troisième carbonyle de la molécule ni sur la signification de l'épaulement à 1 637  $\text{cm}^{-1}$ , nous nous bornerons seulement à constater des ressemblances entre les deux spectres.

En appliquant la méthode de R. Wizinger et P. Ulrich <sup>(25)</sup> à savoir

<sup>(24)</sup> J. A. BERSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, 74, 359.

le traitement du sel de  $\text{BHSO}_4$  par le sulfure de sodium suivi d'une acidification, on observe la formation d'un produit vert émeraude qui a probablement la structure (produit  $\text{BSClO}_4$ ) :

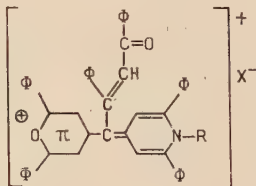


Son perchlorate fond à  $258^\circ \text{C}$ . Ses solutions acétoniques présentent deux maxima d'absorption, l'un à  $388 \text{ m}\mu$ , l'autre à  $630 \text{ m}\mu$ .

Il est à noter que le perchlorate de 2,6 diphénylpyrilo-(4)-2,6 diphénylthiopyrlo-(4) monométhine cyanine décrit par R. Wizinger et P. Ulrich <sup>(26)</sup> présente un maximum d'absorption à  $588\text{-}590 \text{ m}\mu$ , ce qui est un déplacement hypsochrome par rapport au dérivé non soufré tandis que pour notre produit, nous trouvons un déplacement bathochrome.

Pour compléter la connaissance de notre colorant, il convient d'ajouter qu'il est soluble dans l'acide sulfurique concentré avec décoloration et qu'il est régénéré de cette solution par addition d'eau.

Nous signalons également une réaction effectuée dans des conditions qualitatives sans qu'il y ait eu isolement et analyse des produits : le sel  $\text{BHSO}_4$  réagit avec les amines primaires en donnant des colorants rouges. Ces colorants sont difficiles à cristalliser. Il s'agit probablement de cyanines mixtes du type ci-dessous.



### Partie expérimentale.

**Ozonisation du composé BNNH.** —  $1,5 \text{ g}$  de composé BNNH est dissous dans  $15 \text{ cm}^3$  de chloroforme et traité à  $-18^\circ \text{C}$  par un courant d'oxygène ozonisé ( $10 \text{ p. } 100$  environ) pendant  $75$  minutes. La solution

<sup>(25)</sup> R. WIZINGER et P. ULRICH, *Helv. Chim. Acta*, 1955, **39**, 208.

<sup>(26)</sup> R. WIZINGER et P. ULRICH, *Helv. Chim. Acta*, 1955, **39**, 219.



d'iodure de potassium qui sert au contrôle des gaz sortants jaunit au bout de 15 minutes.

Après balayage par l'oxygène, la solution est agitée pendant 4 heures avec 20 cm<sup>3</sup> d'eau. Le chloroforme est ensuite évaporé sous pression normale. Un solide se dépose au fond du ballon. La phase aqueuse a un pH égal à 6 et ne présente pas de propriétés oxydantes. On lui ajoute 200 mg de bicarbonate de sodium, et l'ensemble est agité pendant 2 heures. On décante ensuite la phase aqueuse, lave abondamment à l'eau et sèche, sous vide, le résidu. Puis on le reprend par 20 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre, qui laisse insoluble un composé incolore; celui-ci est essoré après 24 heures (0,85 g); il fond à 193° C, recristallisé dans l'acétone, il fond à 202° et est identique à la *bis*(diphényl-2-6 pyridyl-4) cétone.

La solution étherée est évaporée; le résidu (0,63 g) est dissous dans 15 cm<sup>3</sup> d'alcool et mélangé à une solution de 0,53 g de dinitro-2-4 phénylhydrazine dans 0,5 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique, 1 cm<sup>3</sup> d'eau et 10 cm<sup>3</sup> d'alcool; on agite pendant 5 heures. Il se forme un solide jaune qu'on essore et extrait 3 fois par 15 cm<sup>3</sup> d'alcool bouillant. Une partie du précipité reste non dissoute. Cette partie est cristallisée dans le mélange alcool-acétate d'éthyle. Les plaquettes jaunes obtenues fondent à 302° C, ne présentent pas d'abaissement avec la dinitro-2-4 phénylhydrazone de la *bisdiphényl*-2-6 pyridyl-4 cétone. La partie dissoute dans l'alcool est concentrée puis refroidie, il apparaît des aiguilles jaunes (0,62 g) fondant à 145° C (rendement 85 p. 100 de la théorie), recristallisées elles fondent à 152° C et ne présentent pas de dépression du point de fusion par mélange avec le diphényl-3-5[(dinitro-2-4) phényl-1]pyrazole. La solution aqueuse bicarbonatée permet d'extraire, après addition d'acide, environ 15 mg d'un solide identifié à l'acide benzoïque.

**Préparation du produit BSClO<sub>4</sub>.** — 1 g de sulfate du cation B<sup>+</sup> en suspension dans 25 cm<sup>3</sup> d'alcool est agité avec 0,25 g de sulfure de sodium (excès). Lorsque la coloration de la solution devient rouge foncé et que les cristaux du produit BHSO<sub>4</sub> ont disparu, la solution alcoolique est filtrée. Le filtrat est refroidi et l'on ajoute 1 cm<sup>3</sup> d'acide perchlorique concentré. La solution devient vert émeraude, et il se forme un précipité abondant qui est recristallisé dans l'acide acétique. Ce perchlorate se présente sous forme de microaiguilles bleu violacé fondant à 258° C (0,65 g) (rendement 65 p. 100 de la théorie). Son spectre d'absorption en solution acétonique présente deux maxima l'un à 388 mμ, l'autre à 630 mμ.

Analyse du produit desséché à 80° C sous 0,1 mm de mercure pendant 6 heures.

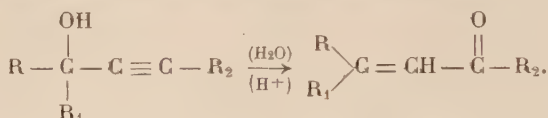
*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 74,75; H, 4,54; Cl, 4,38; S, 3,83. — Calc. pour C<sub>50</sub>H<sub>35</sub>O<sub>6</sub>ClS : C, 75,13; H, 4,41; Cl, 4,43; S, 4,01.

## CHAPITRE IV

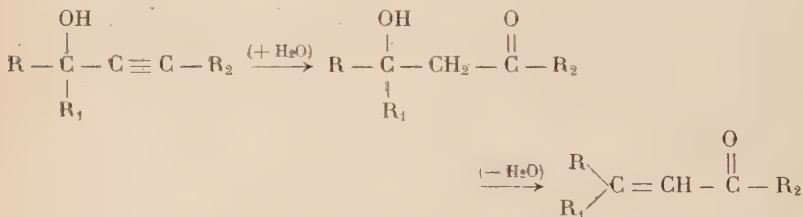
**Mécanisme de la formation de l'ion B<sup>+</sup>.  
Essai d'interprétation <sup>(27)</sup>.**

L'hydratation acide des alcools  $\alpha$ -acétyléniques a été largement étudiée par de nombreux auteurs <sup>(28)</sup>, <sup>(29)</sup>, <sup>(30)</sup>, <sup>(31)</sup>, <sup>(32)</sup>, <sup>(33)</sup>, <sup>(34)</sup>.

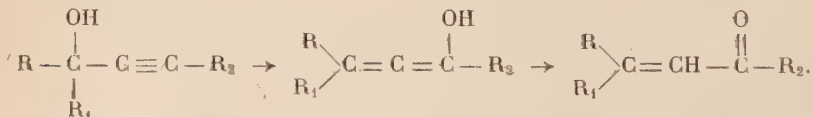
Dans le cas des alcools  $\alpha$ -acétyléniques substitués, on aboutit généralement à des cétones  $\alpha$ -éthyléniques d'après le schéma :



Cette réaction peut être expliquée, soit par l'hydratation de la triple liaison, dans le sens imposé par la polarité de l'hydroxyle suivie d'une déshydratation en  $\alpha$  du carbonyle formé :



soit par une migration propargylique de l'hydroxyle qui conduit au même résultat :



Cette réaction est souvent appelée transposition de Mayer-Schuster.

<sup>(27)</sup> M. SEMIATYCKI, *Comptes Rendus*, 1956, **243**, 856.

<sup>(28)</sup> K. H. MAYER et K. SCHUSTER, *Ber. Chem. Gesells.*, 1922, **55**, 819.

<sup>(29)</sup> H. RUPE et E. KAMBLI, *Ann. der Chem.*, 1927, **459**, 195.

<sup>(30)</sup> H. RUPE et K. GLENZ, *Ann. der Chem.*, 1924, **436**, 184.

<sup>(31)</sup> Ch. MOUREU, Ch. DUFRAISSE et H. BLATT, *Bull. Soc. Chim.*, 1924 [4], **35**,

1412.

<sup>(32)</sup> A. WILLEMART, *Comptes Rendus*, 1929, **188**, 1172.

<sup>(33)</sup> F. G. FISCHER et K. LÖWENBERG, *Ann. der Chem.*, 1929, **475**, 183.

<sup>(34)</sup> C. D. HURD et R. E. CHRIST, *J. Am. Soc.*, 1937, **59**, 118.

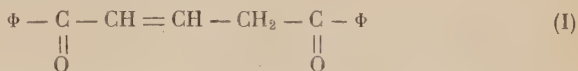
Ch. Prévost envisageant l'hydratation des alcools tertiaires triacétyléniques a pensé que cette hydratation pouvait se faire trois fois, dans le sens imposé par la polarité de l'hydroxyle.

Les résultats de notre travail confirment cette hypothèse, bien que les produits obtenus soient plus compliqués que ceux qu'avait prévus Ch. Prévost.

Il n'est d'ailleurs pas exclu qu'une hydratation, même dans des conditions à préciser, puisse conduire à des produits monomères, mais ceci déborde le cadre de la présente étude. Dans le cas du diphénéthynylcarbinol, on constate bien la présence, en faible quantité dans le mélange réactionnel, d'un sel de diphényl-2-6 pyrylium, conséquence d'une double hydratation sans condensation ultérieure.

On sait en effet que les dicétones  $\delta$  éthyléniques  $\alpha$ - $\beta$  se cyclisent en milieu acide en ions pyrilium. C'est précisément le cas des pseudobases (forme ouverte), des sels de pyrilium.

Il est donc vraisemblable que la dicétone :

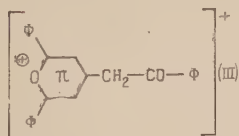


(résultant d'une double hydratation des triples liaisons du diphénéthynylcarbinol, suivie d'une déshydratation), soit un intermédiaire dans la formation du cation pyrylium.

Dans cette hypothèse, l'hydratation sulfurique du triphénéthynylcarbinol doit d'abord mener à la tricétone :



puis à un produit « monomère » dérivant d'une seule molécule du carbinol de départ, et qui serait l'ion diphényl-2-6 phénacyl-4 pyrylium.



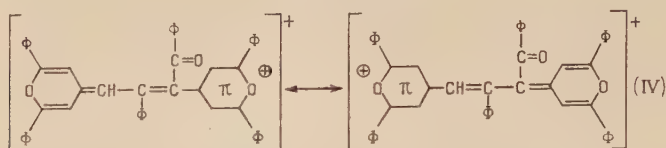
Notons qu'il est difficile de prévoir l'ordre de succession des réactions d'hydratation et de cyclisation qui aboutissent finalement à l'ion pyrylium en question.

Revenons au problème central, celui de la formation du cation  $B^+$ . On voit que ce cation,  $C_{30}H_{35}O_3^+$ , peut provenir du doublement du cation diphényl-2-6 phénacyl-4-pyrylium, avec départ d'une molécule d'eau et d'un proton, selon l'équation :



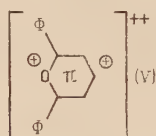
La façon la plus simple d'envisager ce doublement est d'admettre

une crotonisation suivie du départ d'un proton, qui doit amener à l'ion mésomère.

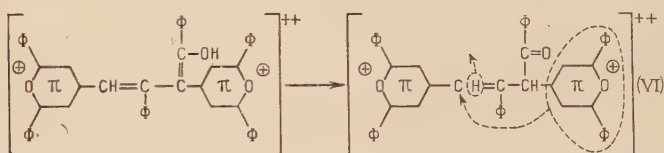


Mais nous savons maintenant que telle n'est pas la structure du cation  $B^+$ , lequel ne se rattache pas au groupe des triméthynyl pyrylo-cyanines, mais à celui des monométhynyl pyrylocyanines.

Pour passer de la structure IV au cation  $B^+$ , nous avons d'abord pensé à une migration allylique d'un ion hypothétique que nous désignerons sous le nom de diphényl-2-6 carbonium-4 pyrylium :

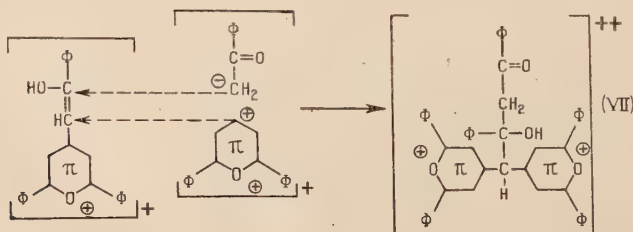


sur l'ion résultant de l'addition d'un proton à l'ion IV, mécanisme traduit par le schéma :



migration suivie du départ ultérieur d'un proton qui ramène la charge de l'ion à  $+1$ .

Comme, de toute façon, on ne peut envisager la formation du cation  $B^+$  sans admettre une grande mobilité de l'ion V, on peut aussi supposer que cet ion possédait déjà une telle mobilité dans l'ion III, et qu'il peut, dans cet édifice, jouer le même rôle que les protons attachés au même carbone que lui-même. Ceci nous conduit à proposer comme mécanisme de formation du cation  $B^+$  une cétolisation anormale selon le schéma :



l'intermédiaire VII, après déshydratation et départ d'un proton, conduisant au cation  $B^+$ .

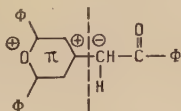
Ce mécanisme paraît beaucoup plus probable. Nous avons signalé, dans le chapitre IV de la première partie, l'isolement sous forme de perchlorate d'un ion  $B'^+$ , formé avec un rendement de l'ordre de 10 p. 100.

Nous n'avons pas pu, jusqu'ici, déterminer la structure de cet ion  $B'^+$ , mais, du fait qu'il est isomère de l'ion  $B^+$ , nous ne sommes pas éloigné de penser qu'il peut avoir la structure IV.

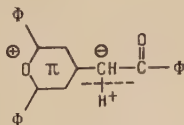
Dans les conditions de la synthèse, le produit  $B'HSO_4$  ne peut pas être transformé en produit  $BHSO_4$ , la transformation inverse n'est pas non plus possible.

Ceci prouve sans équivoque que les formations des deux ions  $B^+$  et  $B'^+$  sont concurrentes et non consécutives. Si donc, le cation  $B'^+$  a la structure IV l'hypothèse de la migration allylique se trouve exclue, et celle du second mécanisme renforcée.

Pour trancher la question d'une façon définitive il faudrait identifier la structure du cation  $B'^+$ . Mais, dans l'une ou l'autre hypothèse, il est indispensable d'admettre une grande mobilité de l'ion V. Les travaux d'Anker et Cook <sup>(3)</sup> ainsi que ceux de King et Ozog <sup>(35)</sup> sur les sels de diméthyl-2-6 méthoxy-4 pyrylium semblent montrer la labilité de la liaison entre le noyau salifié et l'atome d'oxygène (ou même de soufre). Dans nos deux hypothèses l'ion V est uni à un atome de carbone que les polarités de tous les substituants de la molécule tendent à rendre fortement négatif; la coupure envisagée pour l'ion III en l'ion V et l'ion négatif  $-CH_2-CO-C_6H_5$



est donc aussi naturelle que la coupure :



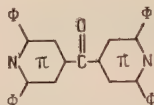
La première conduirait à l'ion  $B^+$ , la seconde à l'ion  $B'^+$ , dont les formations dériveraient de deux mécanismes extrêmement voisins.

<sup>(35)</sup> L. C. KING et F. J. OZOG, *J. Org. Chem.*, 1955, 20, n° 4, 418



## Annexe I

**Une synthèse de la bis(diphényl-2-6 pyridyl-4) cétone.** — Pour identifier la cétone  $C_{35}H_{24}ON_2$  obtenue par oxydation permanganique ou ozonolyse du produit BNNH nous avons effectué la synthèse <sup>(36)</sup> de la cétone :



Nous avons choisi la méthode de Piria parce qu'elle présente l'avantage d'utiliser une seule matière première et de se faire en une étape. Nous savions que la calcination du sel de calcium de l'acide diphényl-2-6 pyridine-4 carboxylique, en présence de chaux, conduit à la diphényl-2-6 pyridine <sup>(12)</sup>, <sup>(37)</sup>.

Nous avons constaté que, même en absence de chaux, il y a formation de ce produit aussi bien à partir du sel de calcium que des sels de baryum et de thorium. La décomposition se fait toujours aux environs de 380° C. Dans ces conditions et sous pression réduite de 15 mm, on isole la diphényl-2-6 pyridine avec un rendement de l'ordre de 35 p. 100 à côté d'un mélange fortement coloré ne renfermant pas la cétone recherchée. Cette réaction stœchiométriquement inattendue nous a fait penser que la diphényl-2-6 pyridine formée, d'ailleurs avec un mauvais rendement, proviendrait de la décomposition d'un produit primaire qui pourrait être la cétone cherchée.

La calcination du sel de baryum sous une pression de 0,05-0,01 mm de mercure nous a en effet conduit à la cétone, avec un rendement de 26 p. 100 ; nous avons donc repris l'expérience avec le sel de calcium (moins soluble que le sel de baryum) mais sous un vide poussé de l'ordre de  $10^{-6}$  à  $10^{-7}$  mm de mercure, entre 380° C et 430° C. Cette fois nous avons obtenu la cétone avec un rendement de l'ordre de 75 p. 100. Il paraît donc certain que la réaction de Piria a lieu même dans le cas où le rendement en cétone recherché est nul. Son succès dépend surtout de l'évacuation rapide, de la cétone formée hors de la zone chaude du réacteur.

Nous avons pu préparer quelques dérivés, notamment le dichloro bis(diphényl-2-6 pyridyl-4) méthane, l'oxime et la dinitro-2-4 phénylhydrazone.

<sup>(36)</sup> M. SIEMIATYCKI, *Comptes Rendus*, 1955, **241**, 63.

<sup>(37)</sup> C. PAAL et C. STRASSER, *Ber. Chem. Gesells.*, 1887, **20**, 2161.

## Partie expérimentale.

**Préparation du sel de calcium.** — 1 g d'acide diphényl-2-6 pyridine-4 carboxylique ( $F = 278^{\circ} \text{C}$ ) est dissous à chaud dans la solution de 0,25 g de potasse dans 30 cm<sup>3</sup> d'eau, 2 g de chlorure de calcium dissous dans 15 cm<sup>3</sup> d'eau sont additionnés à la première solution. Le précipité blanc amorphe est essoré et lavé à l'eau jusqu'à pH 7. Son poids desséché : 1,055 g indique un rendement de 98,7 p. 100.

**Préparation de la cétone.** — Dans un tube de Pyrex de 20 cm de long et 9 mm de diamètre, fermé à une extrémité et comportant en son milieu un renflement de 25 mm de diamètre, on place 0,99 g de sel de calcium qui occupe 4 cm du tube. Un tampon de coton de verre sépare le sel de calcium des autres parties de l'appareil. Le tube est soudé à une pompe à diffusion de vapeur d'huile de silicone, et placé obliquement dans un four de microanalyse jusqu'au niveau du renflement. Sous une pression de l'ordre de  $10^{-6}$ - $10^{-7}$  mm de mercure, la température est élevée progressivement jusqu'à  $380^{\circ} \text{C}$ . Vers  $370^{\circ} \text{C}$  commence la distillation d'une huile jaunâtre se solidifiant rapidement. Pendant 1 heure la température est maintenue à  $380^{\circ}$ - $390^{\circ} \text{C}$ , elle est ensuite élevée progressivement jusqu'à  $430^{\circ} \text{C}$ . A la fin de la deuxième heure le distillat devient rouge brun foncé. Le résidu (0,204 g) est constitué de carbonate de calcium et d'un peu de carbone.

Le distillat (0,704 g) est chromatographié sur une colonne d'alumine. Avec du benzène on élue une bande rosée suivie du produit (0,630 g) fondant brut à  $196^{\circ} \text{C}$  (rendement 76,8 p. 100). Ce produit brut, recristallisé dans un mélange alcool-acétate d'éthyle (ou dans l'acétone) forme alors des aiguilles prismatiques transparentes fondant à  $202^{\circ}$ - $203^{\circ} \text{C}$  (microplatine chauffante Kofler).

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 86,05 ; H, 4,92 ; N, 5,77. — Calc. pour  $\text{C}_{35}\text{H}_{24}\text{ON}_2$  : C, 86,04 ; H, 4,95 ; N, 5,73.

**Dichloro bis(diphényl-2-6 pyridyl-4) méthane.** — 0,225 g de cétone sont chauffés pendant 2 heures à  $140^{\circ}$ - $150^{\circ} \text{C}$  avec 0,195 g de pentachlorure de phosphore (100 p. 100 d'excès) et deux gouttes d'oxychlorure. Après refroidissement, le mélange se prend en masse. Les produits phosphorés sont éliminés par sublimation sous 0,05 mm de mercure. Le résidu est recristallisé deux fois dans un minimum de tétrachlorure de carbone. Il se forme ainsi 0,140 g d'un produit incolore fondant à  $209^{\circ} \text{C}$ . Par concentration de la solution chlorocarbonique on en récupère encore 40 mg. Rendement 72 p. 100 de la théorie (le rendement est probablement proche de la théorie, mais le produit est très soluble).

*Anal.* : Tr. p. 100 : N, 5,14; Cl, 12,95. — Calc. pour  $C_{35}H_{24}N_2Cl_2$  : N, 5,15; Cl, 13,05.

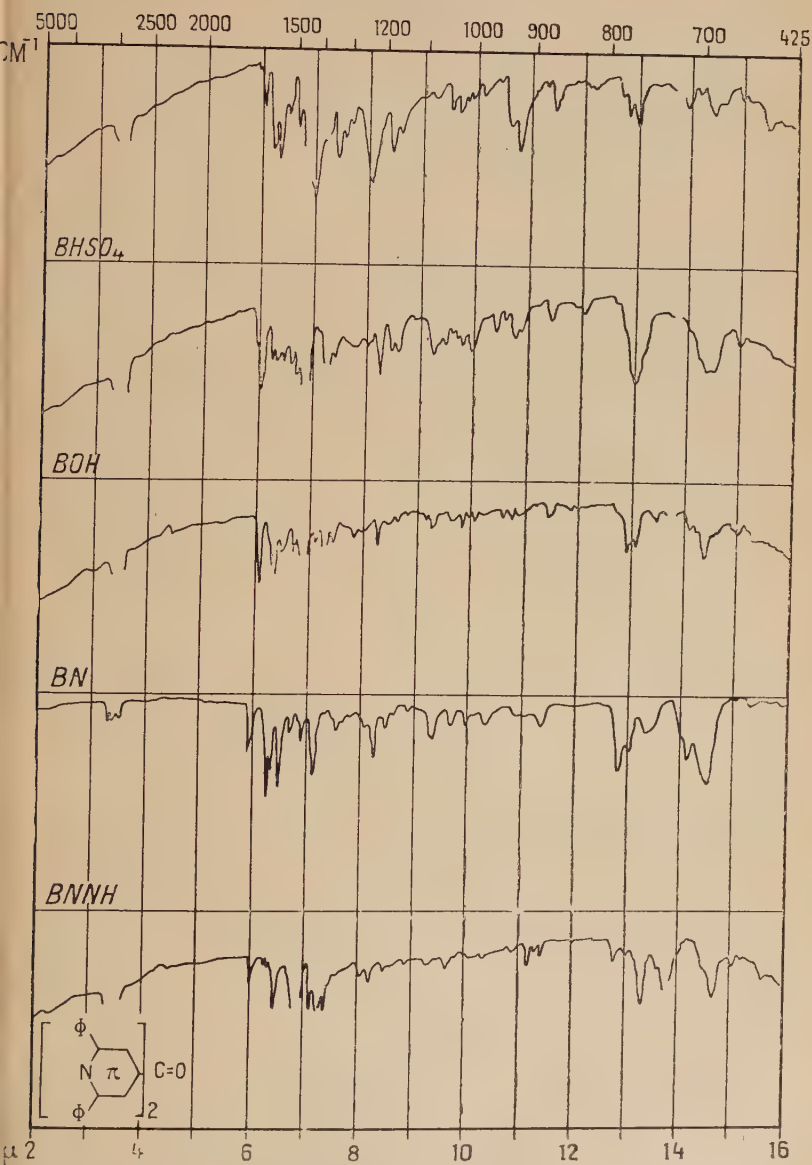
**Oxime.** — 0,300 g de cétone, 0,300 g de chlorhydrate d'hydroxylamine, 3 cm<sup>3</sup> de pyridine et 3 cm<sup>3</sup> d'éthanol sont portés au reflux pendant 4 heures. Après évaporation des solvants il se dépose une résine amorphe. L'addition de 3 cm<sup>3</sup> d'alcool provoque la formation de cristaux. L'alcool évaporé, les cristaux sont repris à l'eau, essorés et lavés à l'eau. Le produit brut desséché fondant à 232° C pèse 0,277 g. Il est purifié par chromatographie sur alumine et recristallisé dans une solution d'acétate d'éthyle à 10 p. 100 dans l'alcool. Il fond alors à 236° C.

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 83,25; H, 5,18; N, 8,32. — Calc. pour  $C_{35}H_{25}ON_3$  : C, 83,47; H, 5,00; N, 8,35.

**Dinitro-2-4 phényl hydrazon.** — 0,175 g. de cétone sont dissous dans la solution de 1 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique et 10 cm<sup>3</sup> d'alcool. D'autre part, la dinitro-2-4 phénylhydrazine (0,175 g) est dissoute dans 0,5 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique, 3 cm<sup>3</sup> d'eau et 8 cm<sup>3</sup> d'alcool. Les deux solutions sont mélangées et abandonnées pendant 2 heures. Un solide jaune se dépose après addition de 10 cm<sup>3</sup> d'eau. Le précipité essoré et desséché pèse 0,213 g et fond à 283° C. L'addition de 10 cm<sup>3</sup> d'eau à la solution après essorage ne précipite plus rien. Le produit recristallisé dans le mélange alcool-acétate d'éthyle se présente sous forme de plaquettes jaunes (losanges) et fond à 302°-303° C (microplatine chauffante de Kofler).

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 73,88; H, 4,28; N, 12,49. — Calc. pour  $C_{41}H_{28}O_4N_6$  : C, 73,5; H, 4,22; N, 12,62.

# Annexe II Spectres infra-rouges (\*)



(\*) Les spectres ont été effectués par M. Hespel, attaché au service de M. le Professeur Guy, que nous remercions vivement.

## CONCLUSIONS

Nous avons mis au point l'hydratation du tripropynylcarbinol dans des conditions favorables à la formation, sinon exclusive, du moins prépondérante du colorant rouge. Ce colorant a un caractère salin; c'est vraisemblablement le sulfate acide (ou l'acétate) d'une base oxonium. Faute d'isoler ces sels trop hygroscopiques, nous avons du moins réussi à préparer le picrate de ce cation; ce picrate analysé révèle l'intervention de deux molécules du carbinol initial et d'une molécule d'eau, argument favorable à une analogie de structure avec l'un des colorants bleus dérivés du triphénéthynyl carbinol. Mais ici, il n'est pas possible de libérer de ses sels une pseudobase: l'action des alcalis provoque une décoloration irréversible. Cette différence n'exclut pas forcément une parenté de structure, car les alcalis peuvent provoquer l'ouverture des cycles pyroniques, et la présence des groupes méthyle peut amener des condensations irréversibles, la littérature mentionnant de tels exemples.

Nous avons pu mettre en évidence la formation simultanée d'un autre colorant, bleu cette fois, qui a pu être isolé à l'état de perchlorate solide et analysé; c'est le sel d'un cation isomère de celui du composé rouge.

Le picrate est, malheureusement, le seul sel du cation rouge qui ne soit pas hygroscopique. Toutes les réactions que nous avons cherché à effectuer sur les sels rouges ont conduit à des composés qu'il a été impossible d'extraire à l'état de cristaux stables. C'est la raison qui nous a incité à reporter nos efforts sur le produit d'hydratation du triphénéthynylcarbinol.

Ce n'est qu'après un nombre considérable d'essais dans les conditions les plus diverses que nous avons réussi à déterminer celles qui conduisent régulièrement à un rendement acceptable en produit bleu isolable.

Ce produit est un mélange renfermant en dehors d'édifices plus condensés en carbone, au moins deux constituants isomères relativement faciles à séparer. La constitution de l'un d'entre eux a pu être complètement établie, ce qui nous fournit également quelques présomptions sur la structure de l'autre.

Nous nous attacherons surtout à l'étude du premier.

C'est l'hydrate du sulfate acide d'un ion  $C_{50}H_{35}O_3$ , dérivant par conséquent de la fusion de deux molécules du carbinol de départ, d'une molécule d'eau et d'un proton. Les alcalis en libèrent une base, ou plus exactement une pseudo-base  $C_{50}H_{36}O_4$ , corps cristallisé, rouge brique, que les acides transforment en un colorant bleu de même spec-



tre que le sulfate acide, et n'en différant que par l'anion, lequel peut selon sa nature, être anhydre ou hydraté.

Le cation renferme simultanément les deux fonctions cation-pyrylium et noyau pyrannique, d'ailleurs en relation de mésomérie.

En effet, deux des atomes d'oxygène qu'il renferme peuvent être successivement remplacés par des atomes d'azote grâce à l'emploi de méthodes caractéristiques de ces cycles.

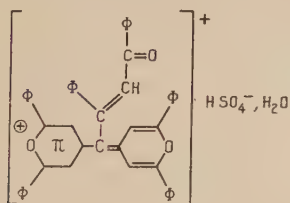
Le résultat est un composé incolore renfermant deux noyaux pyridiniques reliés, en  $\gamma$ , par un seul atome de carbone : en effet, son oxydation permanganique conduit à la *bis*(diphényl-2-6 pyridyl-4) cétone.

Le troisième atome d'oxygène du cation constitue une fonction cétone mise en évidence par spectrographie infra-rouge et par formation de dérivés fonctionnels, la présence d'un groupe  $\text{—CH}_2\text{—CO—}\Phi$  a été démontrée dans le produit résultant du remplacement de deux atomes d'oxygène par deux atomes d'azote.

Enfin, l'ozonolyse du produit dipyridinique fournit d'une part la cétone dipyridinique signalée ci-dessus, d'autre part, le dibenzoyl méthane.

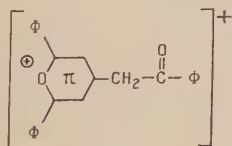
Tous ces produits ont été identifiés à des échantillons authentiques préparés synthétiquement.

Ces constatations permettent d'attribuer au corps bleu la formule :



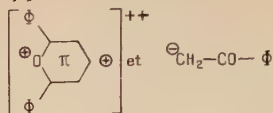
(l'ion écrit n'étant qu'une structure limite car les deux noyaux oxygénés jouent évidemment des rôles symétriques).

Son origine peut être attribuée avec vraisemblance à une condensation d'une substance mère, l'ion pyrylium substitué :



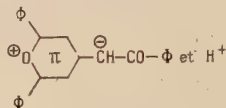
dont la genèse, à partir du carbinol de départ est évidente.

Cette condensation suppose simplement la coupure d'un des ions en

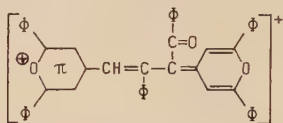


et l'addition de ces ions sur la forme énoïque d'un ion semblable.

L'addition sur cette forme énoïque des ions :



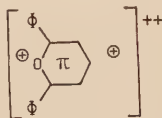
conduirait à une crotonisation ordinaire, soit à un cation de formule :



(qui n'est d'ailleurs qu'une structure limite d'un ion mésomère, cette fois dissymétrique).

Si l'on envisage pour l'ion pyrylium substance-mère, une concurrence possible entre les deux coupures supposées, le colorant bleu, isolé à côté de celui dont nous avons établi la constitution, aurait la formule ci-dessus, qui impliquerait, lui aussi, une forte coloration car le cation de cette formule est une « vinopyrylocyanine » (triméthynyl-pyrylocyanine) présentant, mais dans un ordre différent, les mêmes conjugaisons que la monométhynyl pyrylocyanine dont nous avons établi la structure. Nous nous proposons de vérifier ultérieurement cette hypothèse.

De fait, le passage de l'un des colorants bleus à l'autre est impossible dans les conditions de leur préparation, ce qui élimine l'hypothèse, plausible, *a priori*, de la transformation partielle de l'un en l'autre par une migration allylique de l'ion :



Nous avons montré accessoirement que l'hydratation du bisphényl-thynylcarbinol conduit, à côté d'un colorant vert non identifié, au sel de diphényl-2,6 pyrylium, ce qui appuie le mécanisme proposé dans le cas du carbinol tertiaire.

Enfin, en vue d'identifier les produits de dégradation de notre colorant bleu, nous avons été amené à réaliser la synthèse de la bis(diphényl-2-6 pyridyl-4) cétone inconnue jusqu'ici.

*Sorbonne. Laboratoire de Chimie organique.*

# CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ÉTAT VITREUX ET DE LA CRISTALLISATION DES SOLUTIONS AQUEUSES (\*)

Par G. VUILLARD

## INTRODUCTION

Quand on examine les diagrammes des équilibres solide  $\rightleftharpoons$  liquide des systèmes binaires comprenant l'eau, on est conduit à quelques constatations.

La branche de glace aboutit à un point d'eutexie et non à un point de transition.

Dans la plupart des cas le point d'eutexie de la glace n'a pas été observé lorsqu'il se trouve à une température inférieure à  $-70^{\circ}$ . L'eutectique est alors situé par intersection des deux branches de liquidus, extrapolées tant bien que mal vers le bas. On établit ainsi les branches de liquidus sans toujours préciser davantage la position des paliers d'invariance. Il arrive d'ailleurs que certains eutectiques, notamment celui de la glace quand il est très bas, soient inobservables par suite des difficultés de cristallisation au cours du refroidissement progressif.

L'analyse thermique par courbes d'échauffement apporte une grande amélioration en offrant la possibilité d'une cristallisation complète du mélange, car on peut user à loisir du facteur temps. Cette méthode de travail conduit à la recherche systématique des paliers d'invariance. L'étude de ces paliers est indispensable pour un établissement correct du diagramme d'équilibre.

Mais dans bien des cas cela ne suffira pas. La cristallisation peut être extrêmement lente ou rester incomplète. Elle peut aussi aboutir à des équilibres métastables qui, certes, sont intéressants, mais ne doivent pas nous cacher les équilibres stables. La question se pose donc de pouvoir conduire la cristallisation à volonté.

---

(\*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le 6 décembre 1956.

L'usage de l'ensemencement risque de masquer l'apparition de phases encore inconnues. De plus, on ne dispose pas toujours des germes de cristallisation nécessaires.

Il reste le traitement thermique, dont A.-P. Rollet <sup>(1)</sup> a donné des exemples en obtenant la cristallisation de certains borates alcalins (potassium, lithium).

J'ai pu observer que la vitrification préalable des solutions aqueuses, suivie d'un échauffement lent, provoquait dans presque tous les cas la cristallisation. Cela m'a conduit à étudier quelques aspects de l'état vitreux des solutions aqueuses et de la corrélation entre la transformation vitreuse (disparition de l'état vitreux) et la cristallisation à température ascendante.

J'ai abordé, ainsi armé, l'étude d'un certain nombre de binaires renfermant l'eau. Cela m'a donné l'occasion de mettre en évidence quelques espèces chimiques nouvelles (des hydrates) qui avaient échappé à l'investigation des chercheurs qui m'ont précédé.

## CHAPITRE PREMIER

### Sur la surfusion et l'état vitreux.

#### Surfusion et cristallisation.

Un corps pur est caractérisé par une température de fusion  $F^0$ , définie par l'équilibre solide  $\rightleftharpoons$  liquide. Pourtant, au cours d'un refroidissement, il arrive ordinairement que le liquide ne se solidifie pas à la température  $F^0$ . On obtient alors, par surfusion, un liquide « sous-refroidi », dont les propriétés sont fonction du degré de sous-refroidissement  $F^0 - T$ . Le liquide sous-refroidi représente un état métastable qui ne peut subsister que dans la mesure où la cristallisation attendue ne s'est pas amorcée. Pour les corps de cristallisation difficile, le domaine de température du liquide sous-refroidi s'étend, au-dessous de  $F^0$ , jusqu'à la température où le corps prend la forme vitreuse. L'intervalle de température ainsi défini peut être très étendu : une centaine de degrés lorsque la température  $F^0$  est voisine de la température ordinaire.

---

<sup>(1)</sup> A.-P. ROLLET. *C. R. Acad. Sci.*, 1935. **200**, 1763 ; 1936, **202**, 1863 et 1955, 240, 2417.

**Cristallisation homogène.** — La cristallisation d'un liquide sous-refroidi peut être provoquée par l'introduction (ensemencement) de petits fragments de la phase cristalline attendue ou même par des particules solides étrangères. Dans le cas où les cristaux se forment spontanément, sans apport d'un corps étranger, on dit qu'il s'agit de « cristallisation homogène ». La théorie de la cristallisation homogène, proposée par Volmer <sup>(2)</sup>, Frenkel <sup>(3)</sup>, a été établie par analogie avec la formation des gouttelettes dans une vapeur sursaturée. Dans le cas de l'eau, la théorie a été récemment développée par différents auteurs dont les travaux sont résumés et discutés par MacDonald <sup>(4)</sup> qui en donne une bibliographie très complète.

On sait depuis longtemps que la cristallisation se produit à partir de germes. Un germe de cristallisation est un agrégat cristallin dont les dimensions ont atteint une certaine grandeur critique  $R_c$ , fonction du liquide et du degré de sous-refroidissement  $F^0 - T$ . La formation d'un lagrégat est la conséquence d'un concours heureux de collisions et l'agrégat ne peut subsister que s'il est assez gros. Les germes de dimension supérieure à  $R_c$  s'accroissent indéfiniment. Un liquide sous-refroidi qui contient au moins un germe doit cristalliser (à condition toutefois que la « vitesse de cristallisation » ne soit pas nulle).

A la suite de perfectionnements apportés à la théorie de Frenkel, la probabilité  $J$  de formation des germes peut s'exprimer par la relation :

$$J = n \frac{kT}{h} \cdot e^{-(A+Fc)/kT} \quad (1)$$

$n$  est le nombre de molécules compris dans la masse dont on étudie la cristallisation.

$A$  est l'énergie d'activation pour la diffusion des molécules. Cette énergie intervient dans l'expression de la viscosité du liquide. La relation la plus largement acceptée entre la viscosité  $\eta$  et la température absolue est  $\eta = B \cdot e^{A/kT}$ , donc le facteur  $e^{-A/kT}$  diminue la probabilité  $J$  dans un rapport inversement proportionnel à la viscosité.

$F_c$  est l'énergie libre nécessaire pour la formation d'un germe. Le facteur  $e^{-Fc/kT}$  réduit encore  $J$  dans un rapport qui est la probabilité pour qu'un agrégat, rassemblé par le hasard de l'agitation thermique atteigne la taille critique, éventualité très rare en regard de l'augmentation d'énergie libre du système que cela représente.

En fait la cristallisation homogène devient un événement fort improbable lorsque la viscosité du liquide augmente ou lorsque le réseau cristallin possède une structure compliquée.

<sup>(2)</sup> M. VOLMER, *Kinetik der Phasenbildung*, Dresden, 1939.

<sup>(3)</sup> J. FRENKEL, *Kinetic theory of liquids*, London, 1946.

<sup>(4)</sup> James E. MACDONALD, *Journ. of Meteorology*, 1953, 10, 416.



### Domaine de transformation des verres.

Le refroidissement d'une solution aqueuse à quelques dizaines de degrés au-dessous du point de fusion suffit dans de nombreux cas à produire la cristallisation complète du mélange étudié. Mais les solutions plus particulièrement étudiées au cours de ce travail sont caractérisées par leurs surfusions tenaces. Aussi le refroidissement jusqu'à  $-195^{\circ}$  (température de l'azote liquide) conduit généralement à un solide vitreux, transparent, rigide. Les verres ainsi obtenus sont pratiquement stables, en ce sens qu'ils ne subissent aucune modification pendant un long séjour à ces basses températures. L'état vitreux est plus difficile à atteindre quand la composition du mélange se rapproche de celle des espèces chimiques de cristallisation facile. Il est alors nécessaire de tremper la solution par un refroidissement énergique pour obtenir un verre.

La transformation verre  $\rightleftharpoons$  liquide n'est pas réversible, au sens thermodynamique du terme, mais elle se fait approximativement dans le même intervalle de température au refroidissement et à l'échauffement. Cet intervalle de température, dont l'étendue peut varier considérablement avec la substance étudiée, est appelé : « domaine de transformation ». La transformation est marquée par un accident simultané dans la variation de différentes propriétés physiques.

**Viscosité.** — La diminution de viscosité qui accompagne la « fusion » des verres semble le phénomène le plus évident. On a constaté expérimentalement que pour tous les verres, organiques ou minéraux, les propriétés spécifiques du solide vitreux apparaissent lorsque la viscosité atteint  $10^{13}$  poises. Pourtant les courbes représentant la variation de la viscosité en fonction de la température ne montrent pas une discontinuité, mais seulement un point d'inflexion aux environs de cette valeur de la viscosité.

**Chaleur spécifique.** — La chaleur spécifique  $C_p$  d'un corps vitreux augmente lentement avec  $T$  et reste presque égale à celle du cristal. Lorsque la température atteint le domaine de transformation,  $C_p$  s'accroît beaucoup plus rapidement pour rejoindre le prolongement de la courbe de chaleur spécifique du liquide. La courbe  $C_p$  admet un point d'inflexion situé vers le milieu du domaine de transformation. La température correspondant à ce point d'inflexion, qui coïncide d'ailleurs approximativement avec la température où la viscosité prend la valeur  $10^{13}$  poises, est appelée température de transformation du verre et représentée par la notation  $T_g$ . La figure 6, donnée plus loin, montre un exemple de la variation de la chaleur spécifique d'une solution aqueuse.

D'autres propriétés permettent de définir  $T_g$  : le coefficient de dilatation  $\frac{dV}{dT}$ , la constante diélectrique (Kobeko) <sup>(5)</sup>, l'indice de réfraction ont été utilisés.

### Structure de l'état vitreux.

Les données expérimentales sur l'état vitreux, et, en particulier l'interprétation des diagrammes de rayons X, ont permis le développement de deux théories opposées de la structure réticulaire des verres.

1° La conception de Warren <sup>(6)</sup> où l'état vitreux est réalisé par un réseau continu, mais sans aucune organisation cristalline, même à l'échelle moléculaire. Les distances interatomiques moyennes sont les mêmes que dans le cristal, ainsi que les liaisons entre particules, mais la distorsion de ce pseudo-réseau cristallin, absolument générale, ne permet pas la constitution de maille régulière.

2° La conception de Poray-Koshitz <sup>(7)</sup> admet l'insertion, au milieu du désordre du réseau vitreux, d'agréats cristallins dont les dimensions atteindraient quelques dizaines d'angströms. Ces petits cristaux occlus dans la matière non organisée, sont les « cristallites ». Les verres pourraient ainsi contenir des cristallites des différentes espèces chimiques formées par les constituants du mélange noyées en très petite quantité dans la masse amorphe.

## CHAPITRE II

### Méthode expérimentale.

#### Généralités.

L'étude des équilibres solide  $\rightleftharpoons$  liquide des systèmes binaires utilise deux méthodes de travail : l'analyse thermique et la mesure de solubilité à l'équilibre.

La méthode mise en œuvre dans le présent travail est l'analyse thermique. Elle consiste à suivre l'évolution de la température en fonction du temps et repose sur la loi des phases.

La loi des phases relie la variance  $V$  d'un système au nombre de constituants indépendants  $n$  et au nombre de phases en équilibre  $\varphi$  :

<sup>(5)</sup> KOBOKO, KUVSHINSKI et SHISHKIN, *Tech. Physics U.S.S.R.*, 1938, **5**, 413.

<sup>(6)</sup> B. E. WARREN, *Journ. applied Physics*, 1937, **8**, 645.

<sup>(7)</sup> PORAY-KOSHITZ, *Advanc. Chem.*, Moscou, 1944, **13**, 115.

$$V = n + 2 - \varphi.$$

Tous les systèmes étudiés dans ce travail étant binaires,  $n = 2$ . La pression est arbitrairement fixée (pression atmosphérique), donc la variance est au moins égale à 1 ( $V \geq 1$ ) et par suite le nombre de phases en équilibre est, au maximum, égal à 3 ( $\varphi \leq 3$ ).

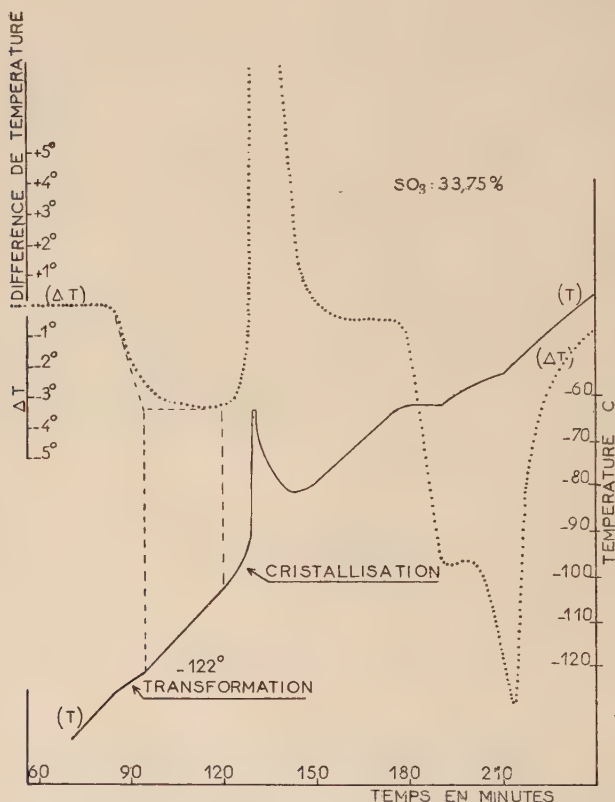


Fig. 1. — Analyse thermique directe et différentielle d'une solution aqueuse d'acide sulfurique, préalablement trempée à  $-180^{\circ}$ .

La coexistence de trois phases en équilibre correspond à  $V = 1$ , c'est-à-dire, en fait, à un équilibre invariant (variance apparente); celui-ci se manifeste en analyse thermique par une température constante. C'est le palier de température qui définit, à la fois, la température d'équilibre et l'importance de la phase qui apparaît ou disparaît. Tous

les changements de variance apparaissent en analyse thermique par des brisures sur le graphique température-temps.

L'analyse thermique peut être utilisée à l'échauffement (fusion) ou au refroidissement (solidification). L'analyse thermique par courbe d'échauffement n'a été mise en œuvre qu'assez rarement et seulement depuis une trentaine d'années. Cette méthode s'impose lorsque la cristallisation est difficile (malgré les tentatives d'ensemencement). De plus, elle permet de conduire la cristallisation, d'éliminer un équilibre métastable, d'obtenir la cristallisation complète d'un eutectique. La technique d'échauffement donne la possibilité d'obtenir des courbes température-temps pratiquement rectilignes (en l'absence d'accident thermique). Elle conduit à de meilleurs paliers d'invariance, du fait qu'il est possible d'avoir une cristallisation complète et que ces paliers apparaissent au début de l'analyse thermique.

J'ai utilisé l'analyse thermique par courbes d'échauffement en lui associant l'analyse thermique différentielle. Les deux mesures se font simultanément en notant, en fonction du temps  $x$ , la température du mélange étudié  $T$  et la différence de température  $\Delta T$  entre le corps étudié et un corps témoin ne subissant aucune transformation thermique dans l'intervalle de température considéré. La figure 1 montre un exemple des courbes simultanées que l'on obtient par ce procédé.

La courbe en trait plein représente l'analyse thermique directe. On voit se succéder : la transformation vitreuse, dont la fin se situe vers  $-122^{\circ}$  ; une réaction exothermique qui élève la température de plus de  $30^{\circ}$  en 6 minutes (il s'agit de la cristallisation de l'hexahydrate de l'acide sulfurique) ; un palier de température (eutexie) et une fin de fusion. La courbe en pointillé donne l'analyse thermique différentielle tracée simultanément.

### Dispositif d'échauffement.

Le tube laboratoire, contenant la solution à étudier, est une éprouvette de verre de 2 cm de diamètre, obturée par un bouchon de caoutchouc travaillé de façon à s'adapter parfaitement. Le volume de liquide introduit est de l'ordre de  $7\text{ cm}^3$ . Les échanges thermiques sont réalisés par l'intermédiaire d'un bloc de cuivre de 2 kg. Ce bloc est un cylindre de 6 cm de diamètre dans lequel sont aménagées 2 cavités cylindriques disposées symétriquement. La figure 2 représente le bloc dans un appareil à échauffement : à gauche le tube A contient le mélange étudié. Dans le tube de droite B se trouve un corps témoin, ne subissant aucun changement d'état entre  $-190^{\circ}$  et  $0^{\circ}$ . J'ai ainsi utilisé l'eau, l'acide benzoïque, le chlorure de potassium en poudre, comme corps de référence, en choisissant, autant que possible un corps dont la densité, la chaleur

spécifique, la conductibilité et le pouvoir émissif soient voisins de ceux du mélange étudié.

La différence de température  $\Delta T$  entre les 2 milieux A et B est mesurée par un couple cuivre-constantan  $D_1D_2$  relié par les fils de cuivre au galvanomètre G. Une boîte de résistances, placée en série sur le circuit du

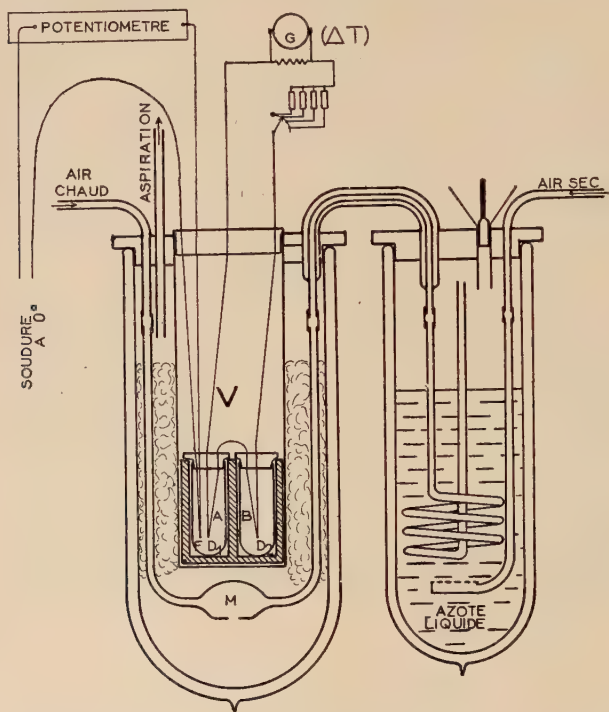


Fig. 2. — Appareil pour analyse thermique différentielle par échauffement de  $-190^{\circ}$  à  $0^{\circ}$ .

galvanomètre, permet de changer la sensibilité du montage. La sensibilité maximum utilisée fait correspondre un déplacement du spot de 1 cm à une différence de température de  $1/10$  de degré. Elle n'est employée qu'exceptionnellement, pour étudier la transformation vitreuse des solutions très diluées par exemple. Dans les autres cas la sensibilité usuelle est de 1 cm par degré.

La mesure de la température du mélange étudié se fait au moyen du couple cuivre-constantan  $0^{\circ} - F$ , dont l'une des soudures F plonge dans l'éprouvette A à la même hauteur que  $D_1$ , tandis que l'autre sou-



dure est maintenue à 0°. Les fils de jonction, en cuivre, relient ce couple à un potentiomètre (P4 de A. O. I. P.). L'étalonnage est réalisé en utilisant les points de fusion de l'éther (— 116°3), du sulfure de carbone (— 111°6), la transition de l'hexahydrate de l'acide sulfurique dont la température est connue avec une bonne précision (— 53°73), les points de fusion du mercure (— 38°9) et de la glace.

**Refroidissement et réchauffement.** — Le refroidissement du mélange est produit par l'immersion du bloc de cuivre dans l'azote liquide. Un refroidissement très rapide est obtenu en mettant la solution dans le bloc préalablement refroidi (à — 80° généralement). Le bloc est ensuite rapidement plongé dans l'azote liquide. Le phénomène de caléfaction ne dure que quelques secondes. Le mélange étudié passe de + 20° à — 180° en 8 à 10 minutes, à condition de maintenir le bloc presque entièrement immergé dans l'azote bouillant.

En ne prenant pas ces précautions, le refroidissement se fait plus ou moins vite. Au début, la caléfaction empêche le contact direct entre l'azote liquide et le cuivre pendant plusieurs minutes. Suivant le niveau d'immersion que l'on maintient, la température du mélange étudié descend à — 180° en un temps compris entre 25 et 45 minutes environ.

Dans quelques cas, on a recherché un refroidissement lent, en plaçant le bloc dans un thermostat donnant une température intermédiaire entre — 80° (sublimation de CO<sub>2</sub>) et — 197° (ébullition de l'azote). En suivant alors la température de la solution en fonction du temps, on réalise l'analyse thermique par refroidissement. Celle-ci n'a été utilisée que pour contrôler les possibilités de cristallisation de certains mélanges au cours du refroidissement (binaire H<sub>2</sub>O — HCl).

Dans toutes les expériences d'analyse thermique par échauffement, les conditions initiales réalisent l'égalité des températures du mélange étudié, du bloc de cuivre et du logement de l'appareil d'échauffement.

Plusieurs dispositifs d'échauffement se sont succédé dans le but de rendre aussi rectiligne que possible la courbe de la température du bloc de cuivre (T<sub>3</sub>) en fonction du temps.

Sur la figure 2 est représenté l'appareil utilisé pour l'étude du binaire eau-acide sulfurique <sup>(21)</sup>. Le logement du bloc de cuivre est un tube de verre à fond plat de 62 mm de diamètre. Ce cylindre V est fixé au centre d'un vase Dewar. L'échauffement est produit par un courant d'air sec, s'échappant du mélangeur M, dont la température augmente régulièrement en fonction du temps.

Par la suite, un autre système d'échauffement fut réalisé par une résistance de 140 ohms, bobinée sur un matelas d'amiante, autour du logement V. Le courant de chauffage est de l'ordre de 0,2 A.

Les vitesses d'échauffement employées sont un peu différentes suivant les phénomènes étudiés. La plus couramment utilisée : 0°75 par

minute, correspond à un courant de chauffage de 0,22 A. La vitesse d'échauffement la plus réduite : 0°5 par minute est obtenue avec un courant de 0,17 A.

Dans tous les cas, l'appareil est refroidi à la température de départ avant l'introduction du bloc de cuivre. Le logement central V est rempli d'azote liquide jusqu'à cessation d'ébullition. Avant d'introduire le bloc, lui-même à  $-195^{\circ}$ , on vide le logement de l'azote liquide en excès. Lorsque le bloc est en place, dans l'appareil d'échauffement, on attend, avant de commencer l'expérience, que la différence de température  $\Delta T$  soit revenue à 0°.

### Exploitation des courbes obtenues.

La courbe d'analyse thermique d'un mélange entièrement cristallisé présente généralement un palier de température lorsqu'on atteint un équilibre invariant. De plus, un accident, plus ou moins net, caractérise la fin de fusion.

La température d'invariance est définie par le palier d'invariance. Il est souvent nécessaire de préciser cette température en considérant l'intersection des tangentes au palier et à la partie rectiligne de courbe qui suit le palier.

L'étude de la longueur du palier d'invariance présente un grand intérêt. Le palier de longueur maximum correspond à la *composition eutectique* dans le cas où l'équilibre invariant est dû à une *eutexie*. Lorsque le phénomène est une *transition*, le palier maximum correspond à la *combinaison* qui subit la décomposition péritectique.

Il est classique, en analyse thermique, de déterminer la position du maximum en construisant un diagramme où la concentration est portée en abscisse et la longueur de palier en ordonnée : *graphique de Tammann*.

Dans certains cas, le graphique de Tammann peut se révéler imprécis. La réaction de transition est incomplète ou le palier d'invariance est déformé. Dans de tels cas, certains auteurs (Hülsmann et Biltz<sup>(18)</sup>, par exemple, pour la détermination d'un hydrate à fusion non congruente de l'acide sulfurique) ont renoncé à interpréter le graphique de Tammann.

**Courbes d'analyse thermique différentielle.** — La fusion eutectique ou la transition (réaction de décomposition péritectique) se présente sur la courbe différentielle  $\Delta T = \Phi(x)$  par un accident en forme de V (fig. 5), dont l'allure est d'ailleurs prévisible comme nous allons le montrer. Au cours de l'échauffement, la température du bloc de cuivre  $T_3$  augmente proportionnellement au temps :  $dT_3/dx$  reste constant. La chaleur est transmise du bloc de cuivre aux tubes A et B par rayonnement. Pour de faibles différences de température, on peut admettre que

les quantités de chaleur  $dQ_1$  et  $dQ_2$  reçues pendant le temps  $dx$  par les tubes A et B sont :

$$dQ_1 = K_1 \cdot (T_3 - T_1) \cdot dx \quad \text{et} \quad dQ_2 = K_2 \cdot (T_3 - T_2) \cdot dx.$$

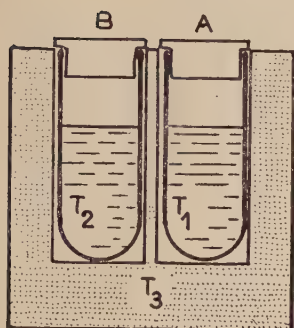


Fig. 3. — Le tube-laboratoire A et le témoin enfermés dans le bloc de cuivre.

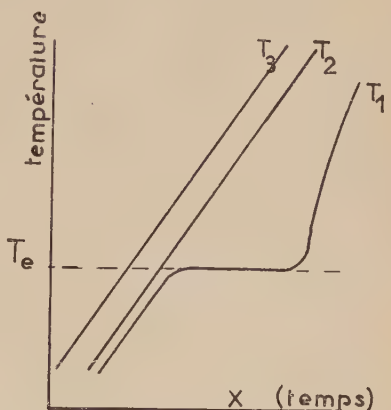


Fig. 4. — Courbes de température dans le cas d'un phénomène d'invariance.

L'étude expérimentale permet de choisir des corps témoins appropriés à chaque type de solution aqueuse. On peut considérer que  $K_1 = K_2$  et que, de plus, la capacité calorifique du corps étudié, pris à l'état solide,  $M_1C_1$  est à peu près égale à celle du corps témoin  $M_2C_2$ .

Les équations calorimétriques des tubes A et B sont :

$$K \cdot (T_3 - T_1) \cdot dx = M_1C_1 \cdot dT_1 \quad \text{et} \quad K \cdot (T_3 - T_2) \cdot dx = M_2C_2 \cdot dT_2. \quad (1)$$

En l'absence d'accident thermique les températures  $T_1$  et  $T_2$  décrivent des droites parallèles comme le montre la figure 4. La courbe différentielle représentant la fonction :

$$\Delta T = \Phi(x) = (T_1 - T_2)$$

est une droite parallèle à l'axe des  $x$ . En fait, le corps témoin n'est jugé satisfaisant que lorsque  $\Delta T$  reste constant et aussi voisin que possible de zéro tant que le mélange étudié ne subit, au cours de l'échauffement, aucune transformation. On a donc constamment :

$$\frac{d\Phi}{dx} = \frac{dT_1}{dx} - \frac{dT_2}{dx} = 0.$$

Au moment de l'eutexie, la température  $T_1$  est subitement maintenue constante par le phénomène d'invariance :

$$\frac{dT_1}{dx} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{d\Phi}{dx} = -\frac{dT_2}{dx}.$$

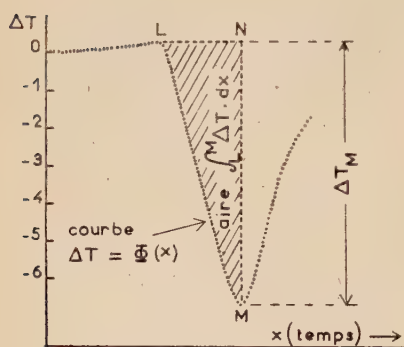


Fig. 5. — La courbe différentielle (en pointillé) met en évidence un eutectique.

en ordonnée. Mais la longueur NM égale à la différence de température maximum ( $\Delta T_M$ ) est aussi proportionnelle à la quantité d'eutectique. Comme  $\Delta T_M$  est toujours mieux défini que la longueur de palier LN, il est plus commode de porter en ordonnée  $\Delta T_M$ .

**Diagramme des effets thermiques.** — En fait, pour être correct il est nécessaire de caractériser l'effet thermique d'un phénomène d'invariance par l'aire du triangle mixtiligne LMN construit avec la partie LM de la courbe  $\Phi(x)$  comme hypoténuse (fig. 5). En effet, l'aire du triangle LMN est proportionnelle à la chaleur de fusion de la phase qui disparaît.

En l'absence d'accident thermique, les différences  $(T_3 - T_1)$  et  $(T_3 - T_2)$  restent constantes ; mais, lorsque  $T_1$  atteint la température d'invariance  $T_e$ , la différence  $(T_3 - T_1)$  augmente rapidement. Le tube A reçoit à ce moment la chaleur supplémentaire :

$$K \cdot (T_2 - T_1) \cdot dx$$

si  $m$  est la masse de la phase cristalline qui disparaît et  $L_x$  sa chaleur latente de fusion :

$$m \cdot L_x = K \cdot \int_L^M (T_2 - T_1) \cdot dx.$$

L'intégrale étendue à la durée de la fusion eutectique, donc de L à M, représente l'aire du triangle LMN.

Pour déterminer la composition d'un eutectique, j'ai construit *un graphique où la composition pondérale est portée en abscisses et l'aire du triangle LMN en ordonnées*. L'ordonnée s'annule pour la composition des phases solides de l'équilibre invariant et devient maximum pour la composition de l'eutectique.

Dans le cas d'une transition, l'aire du triangle LMN est maximum pour la composition du solide qui subit la décomposition péritectique. C'est ainsi que j'ai pu déterminer sans ambiguïté, la composition d'hydrates à fusion non congruente tels que  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$  (chap. VI).

**Interprétation des courbes d'analyse thermique directe et différentielle simultanées.** — Les températures d'eutexie et de transition sont données avec certitude par la courbe d'analyse thermique directe. Les températures de fin de fusion sont nettement marquées lorsque la composition du mélange étudié est assez éloignée du point d'eutexie ou de transition. On peut d'ailleurs améliorer la détermination de la fin de fusion, en refroidissant le mélange avant la disparition des derniers cristaux. Après un séjour de quelques heures à  $10^\circ$  au-dessous du point de fusion, une réitération de la courbe d'échauffement permet d'avoir un accident bien plus net.

La courbe d'analyse thermique différentielle donne des informations qualitatives et quantitatives. Au début de l'étude d'une solution, elle permet, grâce à la grande sensibilité de la méthode différentielle, de localiser les phénomènes thermiques les plus faibles, tels qu'en produisent les cristallisations lentes. Dans un mélange solide hétérogène, comme il s'en forme par cristallisation en cours d'échauffement, la courbe différentielle permet de déceler la présence, en quantité très faible, d'une phase inattendue (par exemple de montrer la coexistence d'un eutectique stable et d'un eutectique métastable).

Enfin, nous avons vu que l'utilisation de la grandeur  $\Delta T_M$  ou, mieux encore, de l'aire du triangle LMN permet une construction commode du graphique des effets thermiques.

### CHAPITRE III

#### Étude de la température de transformation vitreuse des solutions aqueuses.

L'état vitreux se différencie de l'état liquide par un changement important de plusieurs propriétés physiques. Au cours du réchauffement, les verres perdent leurs propriétés spécifiques dans un *domaine de*



*transformation*, aussi caractéristique pour l'état vitreux qu'est le point de fusion pour l'état cristallin. La diminution de viscosité, qui est la manifestation la plus connue de cette *transformation*, s'accompagne d'une augmentation rapide de la chaleur spécifique.

### Variation de la chaleur spécifique dans le domaine de transformation.

La variation de chaleur spécifique en fonction de la température a été étudiée pour de nombreuses substances vitreuses. La comparaison de ces résultats montre que le phénomène de *transformation* se traduit

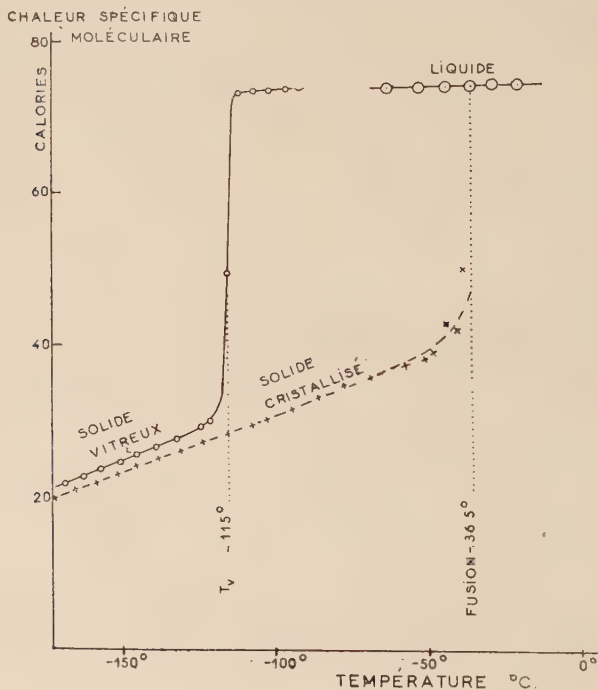


Fig. 6. — Chaleur spécifique d'une solution aqueuse (à 52,8 p. 100 de  $\text{SO}_3$ ).

par une variation rapide de la chaleur spécifique dont la courbe admet un point d'inflexion. Dans la plupart des cas, il est possible d'évaluer une « température de transformation » :  $T_g$  en coïncidence avec ce point

d'inflexion. Plusieurs auteurs <sup>(8)</sup> <sup>(9)</sup> ont constaté que la viscosité de toutes les substances formant des verres est voisine de  $10^{13}$  poises à la température  $T_g$ .

La figure 6 représente, pour une solution aqueuse d'acide sulfurique, la variation de la chaleur spécifique moléculaire en fonction de la température. Les données numériques ont été obtenues par les mesures calorimétriques de haute précision de Kunzler et Giauque <sup>(10)</sup> et de Hornung et Giauque <sup>(11)</sup>. La courbe supérieure est relative au mélange vitreux obtenu par refroidissement à  $-180^\circ$ , puis réchauffé par apports successifs de quantités de chaleur connues. La courbe inférieure est relative au même mélange refroidi après cristallisation. Aux températures inférieures à  $-121^\circ$ , la chaleur spécifique du verre reste très voisine de celle du solide cristallisé. Entre  $-121^\circ$  et  $-111^\circ$ , elle passe brusquement de 30 à 72 calories. Cet intervalle de température définit le *domaine de transformation vitreuse* ; la courbe admet un point d'inflexion, à  $-115^\circ$ , que l'on peut appeler *température de transformation*. Au-dessous de  $T_g$  la substance a acquis la rigidité d'un solide. Au-dessus de  $T_g$ , c'est un liquide sous-refroidi dont la viscosité diminue rapidement. La courbe supérieure est interrompue à  $-93^\circ$ , température où la cristallisation démarre.

### L'analyse thermique et le phénomène de transformation.

Pour la plupart des solutions aqueuses, la *transformation du verre* apparaît directement sur les courbes d'analyse thermique. La figure 7 donne l'analyse thermique d'une solution aqueuse d'acide sulfurique. Sur la courbe directe :  $T = f(x)$ , l'augmentation rapide de la chaleur spécifique se traduit par un accident comparable, dans une certaine mesure, à celui que produirait une absorption de chaleur. On peut souvent définir  $T_g$  par cet accident, en considérant la fin de *transformation* suivant la convention habituelle en analyse thermique. La température ainsi définie correspond approximativement avec le point d'inflexion de la courbe  $C_p = F(T)$  de la figure 6. Mais cette définition manque de précision et surtout de généralité. L'accident thermique devient imperceptible quand la partie du mélange restée vitreuse est peu importante et lorsque le domaine de *transformation* est étalé sur plusieurs dizaines de degrés. C'est en partie pour mieux localiser ce phénomène que j'ai employé dans mon travail l'analyse thermique diffé-

<sup>(8)</sup> TAMMANN, *Der Glaszustand*, Leipzig, 1933.

<sup>(9)</sup> R. O. DAVIES et G. O. JONES, *Phil. Magazine Suppl.*, 1953, 2, n° 7, 370.

<sup>(10)</sup> KUNZLER et GIAUQUE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, 74, 797.

<sup>(11)</sup> HORNING et GIAUQUE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, 77, 2983.

rentielle. J'ai tracé simultanément la courbe  $T = f(x)$  et la courbe des différences de températures entre le corps étudié A et le corps témoin B :  $\Delta T = \Phi(x)$  où  $x$  représente le temps.

Lors de la *transformation vitreuse*, la courbe d'analyse thermique différentielle présente un accident caractéristique (fig. 7). La forme de cet accident permet de le distinguer d'une fusion eutectique ou d'une transition.

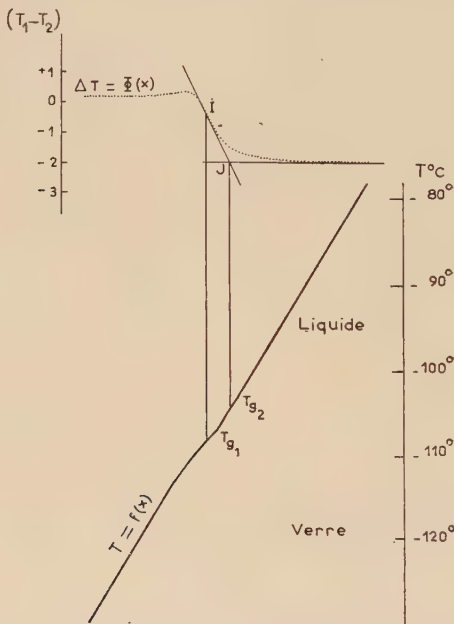


Fig. 7. — Température de transformation vitreuse.

Dans le cas d'une chaleur latente, se manifestant à une température bien déterminée, la courbe s'incurve assez brusquement et conserve ensuite une pente fixe. Dans le cas de la *transformation du verre*, il n'y a pas de chaleur latente de fusion, mais la chaleur spécifique passe d'une valeur  $C_1$  verre à une valeur  $C_2$  liquide plus de deux fois supérieure. Nous allons montrer que la courbe  $\Delta T = \Phi(x)$  doit présenter dans ce cas un point d'inflexion séparant deux parties rectilignes à peu près parallèles.

Le dispositif d'échauffement envoie dans le bloc de cuivre (fig. 3) un flux thermique constant. La température du bloc ( $T_3$ ) décrit, en fonction du temps  $x$ , la droite  $\theta_3$  (fig. 4). La température du corps témoin ( $T_2$ ) décrit une droite parallèle  $\theta_2$ .

Nous avons vu qu'entre la quantité de chaleur  $dQ_2$ , envoyée pendant le temps  $dx$  et l'élévation de température  $dT_2$  existe la relation :

$$dQ_2 = K \cdot (T_3 - T_2) \cdot dx = C_2 \cdot dT_2$$

où  $C_2$  est la capacité calorifique du corps témoin.

Donc la vitesse d'échauffement du témoin est :

$$\frac{dT_2}{dx} = \frac{K}{C_2} \cdot (T_3 - T_2).$$

Pour le corps étudié A, la capacité calorifique à l'état solide  $C_1$  est pratiquement constante et :

$$dQ_1 = K \cdot (T_3 - T_1) \cdot dx = C_1 \cdot dT_1.$$

La vitesse d'échauffement du mélange étudié (tube A) est :

$$\frac{dT_1}{dx} = \frac{K}{C_1} \cdot (T_3 - T_1).$$

La fonction  $\Delta T = (T_1 - T_2) = \Phi(x)$ , représentée par la courbe d'analyse différentielle de la figure 7, a pour dérivée :

$$\frac{d(\Phi)}{dx} = \frac{dT_1}{dx} - \frac{dT_2}{dx} = \frac{K}{C_1} \cdot (T_3 - T_1) - \frac{K}{C_2} \cdot (T_3 - T_2). \quad (D)$$

Le corps témoin est choisi pour son analogie calorimétrique avec le mélange étudié et plus spécialement lorsque les deux substances sont à l'état solide. Aussi lorsque le mélange étudié est à l'état vitreux (ou cristallisé), la courbe  $\Delta T = \Phi(x)$  est une droite parallèle à l'axe des  $x$  :

$$\frac{d}{dx} (T_1 - T_2) = 0.$$

AU DÉBUT DE LA TRANSFORMATION du verre, la capacité calorifique  $C_1$  augmente rapidement et passe de  $C_{1(\text{verre})} \neq C_2$  à une valeur beaucoup plus grande  $C_{1(\text{liquide})} > 2C_2$ . Dans l'équation de la dérivée (D), le terme  $\frac{K}{C_1} \cdot (T_3 - T_1)$  diminue,  $d\Phi/dx$  devient négatif et augmente en valeur absolue.

La courbe différentielle tourne vers le bas et sa pente croît progressivement.

PAR SUITE DE L'AUGMENTATION DE  $C_1$ , le corps étudié A se réchauffe moins vite. Après la transformation,  $C_1$  reste pratiquement constant et  $(T_3 - T_1)$  continue à augmenter. Aussi le terme  $\frac{K}{C_1} \cdot (T_3 - T_1)$  passe par un minimum placé au voisinage du point d'inflexion de la courbe des

chaleurs spécifiques et ensuite augmente.  $(T_3 - T_1)$  atteint à son tour un maximum, après quoi, la différence de température  $(T_3 - T_1)$  et par suite  $(T_2 - T_1)$  reste stationnaire.

Après la transformation du verre, la courbe différentielle redevient parallèle à l'axe des  $x$ . Ainsi le phénomène de *transformation vitreuse* se manifeste sur la courbe différentielle par deux arcs, de concavité opposée, se raccordant par un point d'inflexion.

*L'examen de la courbe d'analyse thermique différentielle permet donc de distinguer sans ambiguïté une TRANSFORMATION VITREUSE (fig. 7) d'un phénomène de fusion, d'eutexie ou de transition qui se traduit par un accident en forme de V comme le montre la figure 5.*

### Température de transformation.

Nous avons vu qu'il était souvent possible de définir une température de *transformation* du verre en fixant le point  $T_g$  par la brisure de la courbe d'analyse thermique directe (en menant les tangentes aux parties adjacentes comme s'il s'agissait d'une fin de fusion). L'utilisation de la courbe différentielle  $\Delta T$  permet deux autres définitions.

EN RAPPELANT LE POINT D'INFLEXION (I), lui-même, sur la courbe  $T = f(x)$ , on obtient un point  $T_{g1}$  très voisin de la brisure de la courbe d'analyse thermique directe.

ON PEUT AUSSI CONSIDÉRER LE POINT J (fig. 7), intersection de la tangente d'inflexion avec la tangente à la courbe différentielle parallèle à l'axe des  $x$ , dans la région de l'état liquide. En rappelant J sur la courbe  $T = f(x)$  on obtient le point  $T_{g2}$ .

La première définition de  $T_g$  approche certainement du point d'inflexion de la courbe des chaleurs spécifiques et de la valeur remarquable  $\tau_1 = 10^{13}$  de la viscosité. Malheureusement, l'accident de la courbe  $T = f(x)$  est souvent imperceptible et le point d'inflexion (I) de la courbe  $\Delta T = \Phi(x)$  est généralement difficile à préciser.

Dans le but d'adopter un repère précis et applicable à tous les cas, j'ai rapporté les valeurs de la « température de *transformation* » des mélanges aqueux au point  $T_{g2}$ . La température  $T_g$  ainsi définie est supérieure de quelques degrés à celle du point d'inflexion.

L'usage de cette définition a permis de constater que  $T_g$ , pour une solution donnée, avait une valeur reproductible d'une expérience à l'autre et indépendante de la vitesse d'échauffement (entre les limites de vitesse utilisées dans ce travail, c'est-à-dire  $\pm 20$  p. 100). D'ailleurs les valeurs de  $T_g$  ainsi définies sont en bon accord avec celles données



par Kunzler et Giauque <sup>(10)</sup> pour  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et par Kobeko <sup>(12)</sup> pour les solutions de potasse.

### Diagramme de transformation verre-liquide.

Pour chacun des systèmes binaires que j'ai étudiés, j'ai pu déterminer  $T_g$  dans d'importants intervalles de concentration. Il a ainsi été possible de construire des diagrammes de points de transformation en fonction de la concentration  $c$ .

Ces diagrammes représentent le lieu des points où les mélanges ont une viscosité déterminée (de l'ordre de  $10^{13}$  poises). Ils délimitent, pour un binaire donné, les domaines respectifs du verre et du liquide sous-refroidi.

**Diagramme de transformation vitreuse du binaire  $\text{H}_2\text{O}$ -KOH.** — Au cours d'une série de mesures faites avec des solutions de potasse, j'ai pu déterminer la température de transformation entre les concentrations 2 p. 100 et 56 p. 100 (fig. 8). Pour les concentrations inférieures

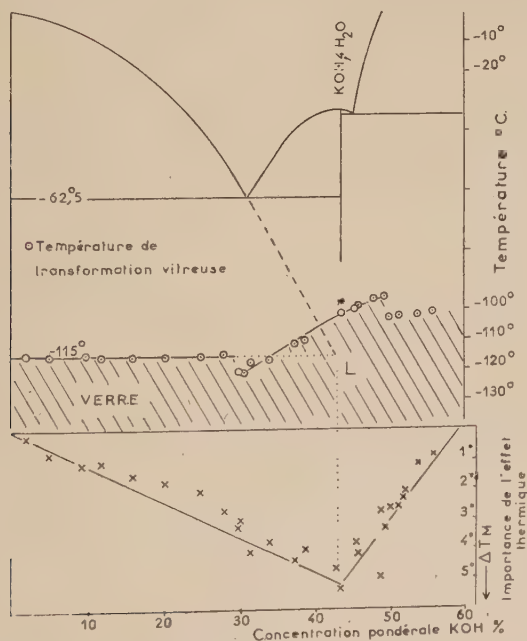


Fig. 8. — Transformation vitreuse ( $T_g$ ) des solutions  $\text{H}_2\text{O}$  — KOH.

<sup>(12)</sup> KOBOKO, KUVSHINSKI et SHISHKIN, *Acta physicochim. U.R.S.S.*, 1937, 6, 255.

à 2 p. 100, le phénomène devient imperceptible. Entre 2 p. 100 et 28 p. 100,  $T_g$  est approximativement constante et égale à  $-115^{\circ} \pm 1^{\circ}$  (il est intéressant de comparer les résultats de Kobeko, Kuvshinski et Shishkin <sup>(12)</sup> qui, par des procédés de mesure entièrement différents, ont donné pour une solution de potasse à 25 p. 100 la valeur  $T_g = -116^{\circ}$ ).

Entre 28 p. 100 et 49 p. 100, le diagramme affecte une certaine ressemblance avec le liquidus.  $T_g$  passe par un minimum et croît presque linéairement de  $-120^{\circ}$  à  $-95^{\circ}$ . A partir de 50 p. 100, la température de transformation reste constante et égale à  $-102^{\circ}$ . Au-delà de 56 p. 100, il est difficile d'éviter la cristallisation et les recherches n'ont pas été poursuivies.

La figure 8 porte, en bas, le graphique de l'importance de l'effet thermique de la transformation. Un maximum apparaît nettement pour la concentration 42 p. 100 qui représente sensiblement l'intersection de la branche de glace avec l'horizontale  $T_g = -115^{\circ}$ .

### Transformation des mélanges hypo-eutectiques de glace (solutions diluées).

La *transformation vitreuse* des solutions diluées a été spécialement étudiée. Au début, je pensais atteindre, par extrapolation, la température de *transformation* de l'eau pure, comme l'ont proposé Pryde et Jones <sup>(13)</sup>. Par la suite, il a été constaté que chaque soluté donnait une température  $T_g$ -limite différente. Une deuxième constatation a été faite :  $T_g$  conserve une valeur constante pour toutes les solutions qui se trouvent au-dessous de la branche de glace du liquidus du système binaire considéré. Voici les valeurs des températures de *transformation* des solutions diluées pour les divers solutés étudiés.

TABLEAU DES  $T_g$ -LIMITE

Solutés	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	CrO <sub>3</sub>	HCl	NH <sub>3</sub>	KOH	LiCl
$T_g$ limite .	$-123^{\circ}$	$-122^{\circ}5$	$-114^{\circ}$	$-109^{\circ}$	$-139^{\circ}$	$-145^{\circ}$	$-115^{\circ}$	$-130^{\circ}$
Intervalle où $T_g$ est constante.	de 1 p. 100 à 33 p. 100	de 1 p. 100 à 50 p. 100		de 5 p. 100 à 60 p. 100	de 3 p. 100 à 35 p. 100	de 3 p. 100 à 42 p. 100	de 2 p. 100 à 28 p. 100	

<sup>(12)</sup> J. A. PRYDE et G. O. JONES, *Nature*, 1952, **170**, 685.

La connaissance de  $T_g$  pour l'eau serait d'un grand intérêt, mais il semble bien que l'eau pure n'ait jamais pu être obtenue sous forme vitreuse. Les expériences de Pryde et Jones <sup>(13)</sup>, utilisant des procédés de refroidissement très énergiques, n'ont pas mis en évidence la *transformation vitreuse*. Pourtant, si un refroidissement rapide ne peut empêcher la cristallisation de la glace, le réseau formé n'est probablement pas parfait. Il s'agit d'un réseau lacunaire, comportant des vides géométriquement définis, comme l'ont décrit par exemple Müller et Stackelberg <sup>(14)</sup>.

**Interprétation de la transformation à température constante des solutions diluées.** — Au-dessous de la branche de glace, l'accident thermique qui accompagne la transformation vitreuse présente des lois simples :

LA TEMPÉRATURE DE TRANSFORMATION reste constante entre les plus grandes dilutions, où elle cesse d'être observable, et une composition voisine de celle de l'eutectique de la glace. Nous l'appellerons  $T_g$ -limite.

L'IMPORTANCE DE L'EFFET THERMIQUE  $\Delta T_g$  croît avec la concentration en soluté. Elle atteint son maximum d'amplitude pour une concentration située approximativement à l'intersection de la branche de glace (extrapolée) et de l'horizontale de température  $T_g$ -limite.

L'EXPÉRIENCE MONTRE QUE LA GLACE s'est toujours formée au refroidissement, même dans les solutions où la cristallisation est extrêmement difficile (solutions séléniques). Tous les auteurs qui ont étudié de telles solutions ont constaté que l'eutectique n'apparaît pas, ni au refroidissement, ni au réchauffement, mais que la fin de fusion de la glace est mise en évidence par l'analyse thermique.

Une interprétation est suggérée par l'ensemble de ces faits. Au cours du refroidissement d'une solution diluée, un réseau cristallin de molécules d'eau se forme. La concentration du liquide résiduaire augmente jusqu'au moment de la vitrification. A ce moment la masse est constituée par un réseau de glace lacunaire, contenant dans ses alvéoles un verre dont la composition idéale est définie par l'intersection de la branche de glace prolongée et de l'horizontale  $T_g$ -limite. Cette interprétation explique que  $T_g$ , correspondant à la transformation d'un verre de composition approximativement constante, conserve la même valeur pour tous les mélanges où la première phase solide qui se sépare est la glace.

<sup>(14)</sup> MÜLLER et STACKELBERG, *Naturwissenschaften*, 1952, 39, 20.

### $T_g$ et le domaine de cristallisation.

Au-dessous de  $T_g$ , la cristallisation ne se produit pas, du moins dans un temps fini. Au cours de ce travail, la solution étudiée a souvent été maintenue, pendant plusieurs jours, à des températures comprises entre  $-190^\circ$  et  $T_g$ . Il ne s'est pas produit de cristallisation appréciable dans ces conditions. D'ailleurs, dans la plupart des mémoires relatifs à la cristallisation des solutions aqueuses aux surfusions remarquables, il est dit que le refroidissement, même dans l'air liquide, n'a pas produit de cristallisation.

C'est dans la région comprise entre  $T_g$  et la température d'eutexie que l'on peut rechercher la cristallisation totale d'un mélange binaire. Nous l'appellerons *domaine de cristallisation*. L'étude par analyse thermique de ce domaine est importante pour déterminer ultérieurement les conditions de cristallisation. Une solution de cristallisation difficile est, à cet effet, amenée à l'état vitreux par refroidissement dans l'air liquide. Le réchauffement, à partir du verre, permet une cristallisation (phénomène exothermique) qui se déclenche régulièrement à température repérable. L'utilisation de la courbe d'analyse différentielle, avec une sensibilité convenablement choisie, permet, dans tous les cas étudiés de trouver la ou les températures remarquables de cristallisation. La figure 12 donne un exemple de diagramme obtenu en portant la température de cristallisation en cours d'échauffement. Il est vraisemblable que ce départ de cristallisation est conditionné par une certaine valeur de la viscosité qui permet les orientations ou les déplacements nécessaires des motifs cristallins dans un temps court.

## CHAPITRE IV

### La cristallisation des solutions aqueuses.

La cristallisation « homogène » d'un liquide sous-refroidi est celle qui s'effectue en dehors de toute action hétérogène, telle que l'ensemencement. Elle dépend de deux facteurs : la formation de germes et la vitesse de cristallisation.

#### Probabilité de formation des germes de cristallisation.

Nous avons indiqué, au chapitre premier, la relation entre la probabilité de naissance des germes  $J$  et la température  $T$ . On peut l'écrire :

$$\text{Log } J = \text{Log } \frac{nkT}{h} - \frac{A}{kT} - \frac{Fc}{kT} \quad (3)$$

$A/kT$  caractérise la viscosité du liquide sous-refroidi, puisque nous avons vu que :

$$\eta = B \cdot e^{A/kT}.$$

Les courbes de viscosité montrent que  $A/kT$  augmente régulièrement lorsque la température diminue au-dessous du point de fusion  $F^0$ .

$Fc$  est l'énergie nécessaire à la constitution d'un germe, elle dépend essentiellement de la phase cristalline attendue.  $Fc/kT$  est approxi-

mativement proportionnel à :  $\frac{I}{(F^0 - T)^2}$ ,  $F^0 - T$  étant le degré de sous-refroidissement.

$Fc/kT$  part donc d'une valeur infiniment grande à la température de fusion et décroît rapidement.

La figure 9 représente la courbe de probabilité de formation des

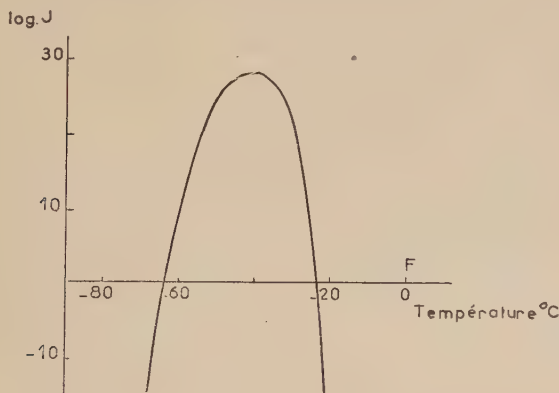


Fig. 9. — Germes de glace dans 10 cm<sup>3</sup> d'eau.

germes dans le cas de l'eau. Les valeurs de  $\text{Log } J$  ont été calculées en admettant les données numériques proposées par MacDonald (4) et en prenant pour  $n$  :  $10^{23}$  molécules (correspondant aux quelques centimètres cubes de liquide utilisés ici).

On voit que la probabilité atteint une valeur énorme  $10^{28}$  à  $-40^{\circ}$ . La formation de germes de cristallisation au cours du refroidissement est donc impossible à éviter. Par contre, cette probabilité diminue très vite au-dessous de  $-60^{\circ}$  et vers  $-70^{\circ}$  elle atteindrait  $10^{-55}$ ; c'est-à-dire que le temps nécessaire à la formation éventuelle d'un germe par le processus envisagé :  $t = I/J = 10^{55}$  secondes, est quasi infini.



L'âge probable de la terre étant voisin de  $1 \cdot 10^{17}$  secondes, on peut même considérer cette probabilité comme rigoureusement nulle.

L'influence des parois et de divers corps étrangers, difficile à éviter, augmente les chances de cristallisation dans une proportion imprévisible. Aussi, la discussion des conditions de cristallisation tiendra compte de l'allure générale de la courbe, sans attacher d'importance décisive aux valeurs numériques des résultats ci-dessus.

La courbe de probabilité montre un maximum aigu. Pour un écart de température de  $15^{\circ}$ ,  $J$  passe de  $10^{28}$  à  $10^{-5}$ ; c'est dire qu'un maintien de plusieurs jours ( $10^6$  secondes), à une température éloignée de  $15^{\circ}$  de celle du maximum de probabilité sera beaucoup moins efficace que quelques secondes passées à la température la plus favorable.

L'eau est l'unique exemple pour lequel on ait une vérification de la théorie <sup>(15)</sup>. Parmi les solutions aqueuses, on doit envisager des mélanges pour lesquels  $A/kT$  et  $F_c/kT$  sont beaucoup plus grands, de sorte que le maximum de  $\text{Log } J$  est alors négatif. Si le maximum de  $\text{Log } J$  est inférieur à  $-5$ , par exemple, il faudra maintenir le liquide pendant plus de 24 heures à la température du maximum de probabilité pour obtenir des germes de cristallisation.

### Vitesse de cristallisation.

La vitesse de cristallisation est généralement difficile à étudier et l'interprétation théorique des faits expérimentaux a été jusqu'ici décevante. Les courbes représentant la vitesse de cristallisation en fonction du degré de sous-refroidissement  $F^{\circ} - T$  ont une particularité commune; elles passent par le point de fusion  $F^{\circ}$ . Pour les faibles valeurs, on a même pu montrer que la vitesse de cristallisation au voisinage de  $F^{\circ}$  était proportionnelle à  $F^{\circ} - T$  (Chrétien et Heubel) <sup>(16)</sup>.

Pour les corps qui ont posé des problèmes difficiles à résoudre, le maximum de la vitesse de cristallisation est faible: de l'ordre du millimètre par minute.

A titre d'exemple, la courbe expérimentale de la cristallisation de la glycérine est représentée sur la figure 10. La vitesse de cristallisation maximum atteint 0,12 mm/minute vers  $-15^{\circ}$ . Elle diminue rapidement lorsque  $F^{\circ} - T$  croît au-delà. Les résultats expérimentaux montrent que la vitesse s'annule pratiquement vers  $-40^{\circ}$ . Les courbes théoriques proposées par Volmer et Marder <sup>(17)</sup> se rapprochent asymptotiquement de l'axe des températures, mais beaucoup moins

<sup>(15)</sup> B. M. CWILONG, *Proc. Roy. Soc.*, 1947, A **190**, 137.

<sup>(16)</sup> A. CHRÉTIEN et J. HEUBEL, *C. R. Acad.*, 1956, **242**, 2837.

<sup>(17)</sup> VOLMER et MARDER, *Z. Phys. Chem.*, 1931, A **154**, 97.

vite que la courbe expérimentale. Il est vraisemblable que la vitesse de cristallisation s'annule toujours avant que le liquide atteigne l'état vitreux. Ce point n'a cependant pas été précisé.

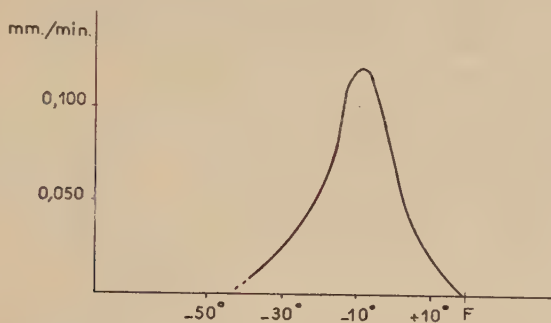


Fig. 10. — Vitesse de cristallisation de la glycérine.

### Cristallisation par refroidissement.

Dans la plupart des solutions aqueuses, un sous-refroidissement suffisant produit spontanément une cristallisation « homogène ».

*Eau pure.* — L'eau pure cristallise même au cours d'un refroidissement extrêmement rapide. D'ailleurs les expériences de Pryde et Jones <sup>(13)</sup> conduites par plusieurs techniques différentes pour obtenir de l'eau sous forme vitreuse, ont montré que la glace s'était toujours formée sans qu'on puisse l'éviter.

**Hydrates à fusion congruente.** — Dans l'étude d'un système binaire, les facilités de cristallisation s'accroissent lorsque la composition se rapproche de celle d'un hydrate à fusion congruente. C'est ainsi que les solutions sulfuriques de compositions voisines de 47 p. 100, 69 p. 100 et 82 p. 100 n'ont pas pu être obtenues à l'état vitreux, parce qu'il a été impossible d'éviter la cristallisation des hydrates correspondants au cours du refroidissement.

Par contre, l'hexahydrate de l'acide chlorhydrique avait échappé aux investigations de nombreux chercheurs. La difficulté, dans ce cas, a pour cause la basse température où la probabilité d'apparition des germes devient notable (en dessous de  $-92^{\circ}$ ). Bien que  $\text{HCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ait une température de fusion de  $-70^{\circ}$  un traitement de plusieurs jours à  $-80^{\circ}$  ne produit pas de cristallisation (Pickering) <sup>(33)</sup>.

En résumé, la cristallisation homogène exige la formation préalable de germes, qui ne se produisent que dans un certain domaine de tempé-

rature, situé nettement au-dessous de  $F^0$ . D'autre part, le liquide passe à l'état vitreux à une température  $T_v$ , au-dessous de laquelle aucune cristallisation ne peut avoir lieu. Ainsi, la cristallisation par refroidissement ne peut se produire que dans une région de température limitée vers le haut par le domaine de formation des germes et vers le bas, par la température de transformation du verre.

### Cristallisation des mélanges de composition intermédiaire entre deux espèces chimiques.

Plaçons-nous dans le cas où les deux branches du liquidus se coupent en un point d'eutexie. Les deux corps A et B sont supposés non miscibles à l'état solide (fig. 11).

Au cours du refroidissement, le mélange liquide  $L_0$ , se trouve hors

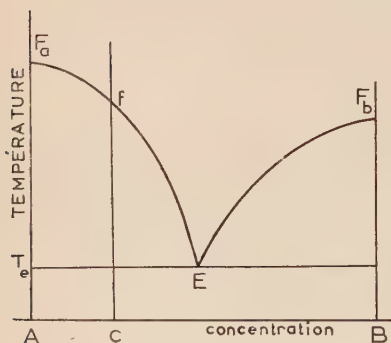
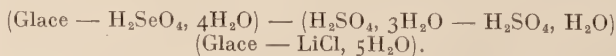


Fig. 11. — Diagramme de fusion dans un cas très simple.

d'équilibre dès la traversée du liquidus. La cristallisation de A peut se déclencher lorsque la température atteint la partie positive de la courbe Log J : la probabilité de formation de germes s'exprime alors en secondes. Mais les possibilités de cristallisation homogène diminuent quand la composition du mélange  $L_0$  se rapproche de l'eutectique. En effet, la température de fin de fusion s'abaisse et corrélativement la viscosité du liquide sous-refroidi augmente. De plus, la formation de l'eutectique nécessite une deuxième cristallisation : celle du corps B.

Cette deuxième cristallisation ne peut apparaître qu'au-dessous de la température d'eutexie et cette température peut se trouver inférieure à celle du maximum de probabilité de formation des germes. Dans de nombreux cas, au cours de ce travail, un refroidissement prolongé, à plus de  $10^0$  en dessous de la température d'eutexie, n'a pas permis d'obtenir la cristallisation de la deuxième phase. Il s'agit des eutectiques :



Les exemples les plus remarquables se présentent avec les binaires où le point d'eutexie glace-hydraté est situé au-dessous de  $-70^0$ . Les

auteurs qui ont étudié de tels systèmes n'ont pas pu obtenir la cristallisation eutectique, même en employant l'ensemencement et l'analyse thermique par échauffement : Postma <sup>(37)</sup>, Mironov <sup>(38)</sup>. Ces difficultés s'expliquent par la diminution ou même la disparition du domaine où peut se produire la cristallisation par refroidissement. La vitesse de cristallisation de l'hydrate B (fig. 11) peut être quasi nulle à la température où les germes commencent à apparaître. La glace s'est formée, mais l'hydrate ne pouvant atteindre la structure cristalline, l'eutectique n'est pas constitué, même après un séjour d'une centaine d'heures à une température inférieure à celle de l'eutexie. Enfin, lorsque l'extrapolation des courbes de liquidus conduit à situer le point d'eutexie au-dessous de la température de transformation du verre :  $T_e < T$ , la cristallisation eutectique ne paraît pas concevable par les moyens habituels.

La pratique de l'ensemencement suppose que l'on dispose de germes convenables. En cas de réussite, elle peut conduire à l'ignorance d'une espèce chimique nouvelle qui correspond à l'équilibre stable. Je n'ai employé qu'exceptionnellement l'ensemencement. La cristallisation des mélanges étudiés dans ce travail a été obtenue sans introduction des germes cristallins. Les solutions n'étaient pas rigoureusement dans les conditions de la « cristallisation homogène », comme pourraient l'être des gouttes de solution sans support matériel. Les solutions subissent toujours l'action des parois, des couples thermo-électriques, des impuretés inévitables, des bulles de gaz occlus, etc., mais du moins ces facteurs hétérogènes étaient les mêmes d'une expérience à l'autre.

Dans tous les cas, j'ai recherché, d'une part, les conditions d'apparition spontanée des germes et, d'autre part, le domaine de température où la cristallisation progresse rapidement.

D'une façon générale, le liquide qui provient de la transformation du verre possède une aptitude particulière à cristalliser spontanément au cours d'un échauffement lent. A une température de 20 à 40° plus élevée que  $T_v$ , la vitesse de cristallisation est souvent assez importante pour provoquer la cristallisation complète de la masse. C'est ce qui va être exposé au paragraphe suivant.

### Cristallisation en cours d'échauffement après vitrification préalable.

Considérons la courbe d'échauffement d'une solution aqueuse vitrifiée par refroidissement à — 180° (fig. 1). Le tracé montre d'abord, à — 122°, la transformation du verre. Au cours de ce phénomène, le mélange est devenu le liquide de fusion du verre. Ce liquide contient vraisemblablement des agrégats pseudo-cristallins, formés en même temps que le verre, ou appartenant à la structure même du verre, et qui jouent le rôle de germes de cristallisation. Aussi les phénomènes de cristallisation

vont se déclencher à une température  $T_c$ , plus basse que celle qu'on peut observer pour la cristallisation spontanée du même mélange à température descendante. De plus, cette température  $T_c$  se retrouve de manière assez constante d'une expérience à l'autre ; il est donc possible de lui attribuer une valeur définie pour chaque concentration. Pour certains binaires, j'ai déterminé systématiquement cette température

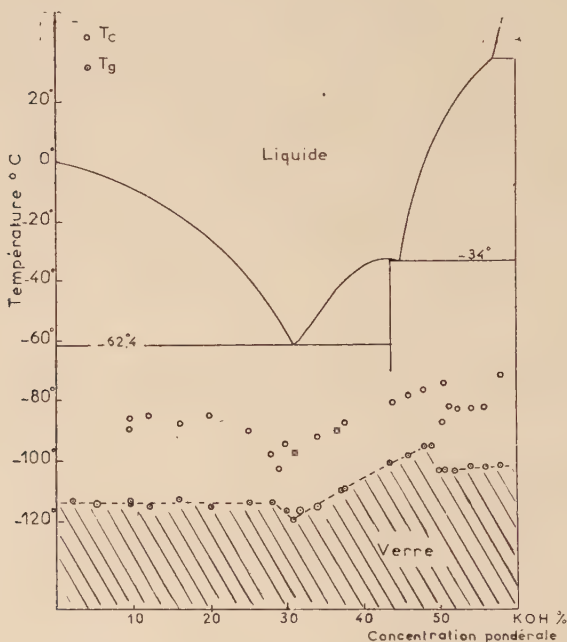


Fig. 12. — Température de cristallisation en cours d'échauffement ( $T_c$ ) dans le système binaire  $H_2O - KOH$ .

de cristallisation en cours d'échauffement, ce qui permet de tracer un diagramme des  $T_c$  en fonction de la composition. La figure 12 représente le diagramme relatif au binaire  $H_2O - KOH$ . Les cercles non centrés représentent les points moyens de cristallisation  $T_c$ , déterminés par plusieurs échauffements d'une même solution. On constate que, mis à part la zone hypo-eutectique-glace, la différence de température entre  $T_g$  et  $T_c$  est de l'ordre de  $20^\circ$  à  $30^\circ$ . On peut penser qu'entre ces deux températures, la viscosité a suffisamment diminué pour permettre la progression du réseau cristallin. Cette progression s'accélère automatiquement par l'action de la chaleur de cristallisation.



**Cristallisations explosives.** — De nombreuses solutions aqueuses, pourtant bien connues pour leur tendance à la surfusion, sont le siège de cristallisations « explosives » au cours du réchauffement. La température du mélange s'élève de plus en plus rapidement et arrive généralement en quelques minutes à la température d'eutexie ou de fusion. Le bond de température peut atteindre  $30^{\circ}$  ou même  $50^{\circ}$  en quelques minutes. La figure 1 montre une telle cristallisation dans une solution à 33 p. 100 de  $\text{SO}_3$ . Ce phénomène remarquable conduit à penser que la vitrification a produit des germes en quantité importante.

**Cristallisations lentes.** — Dans le cas des cristallisations explosives, on obtient presque instantanément le résultat recherché d'une cristallisation complète de la solution. Tout au plus aura-t-on à « homogénéiser » l'équilibre par « recuit » de la masse solide, avant de reprendre l'analyse thermique du mélange. Bien plus intéressante est la connaissance des températures  $T_c$  dans le cas des cristallisations lentes. Ces cristallisations se manifestent par une petite élévation sur la courbe d'analyse thermique différentielle. La localisation de cette température  $T_c$ , par la coïncidence sur plusieurs courbes d'échauffement, permet d'estimer approximativement la température où la cristallisation se fera dans les conditions les plus favorables. La connaissance de  $T_c$  permet d'obtenir avec certitude la cristallisation d'une espèce chimique déterminée. La technique suivante a été utilisée. Le mélange, préalablement vitrifié par refroidissement à  $-180^{\circ}$ , est réchauffé lentement en plaçant le bloc de cuivre dans un thermostat réglé à la température  $T_c$ . La température s'élève donc de  $-180^{\circ}$  à  $T_c$ , en s'approchant asymptotiquement de  $T_c$ . Par ce procédé, j'ai pu obtenir le tétrahydrate de l'acide sélénique  $\text{H}_2\text{SeO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$ , cristallisé sans ensemencement pour la première fois, et de même l'hexahydrate encore inconnu :  $\text{H}_2\text{SeO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$  ; enfin, j'ai pu faire cristalliser le nouvel hydrate  $\text{NH}_3, 2\text{H}_2\text{O}$  qui se forme entre la température de l'eutectique métastable glace —  $\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$  ( $-103^{\circ}3$ ) et la température de transition ( $-98^{\circ}$ ), où ce dihydrate se décompose.

**Cristallisations lentes, sans exothermicité apparente.** — Dans certains cas, le phénomène thermique qui accompagne la cristallisation est imperceptible sur la courbe différentielle, même avec la sensibilité maximum. On peut cependant faire cristalliser le mélange étudié avec une méthode d'échauffement très lent à partir du verre. En effet, si le mélange a une composition proche de l'eutectique, par exemple, on doit penser que  $T_c$  est compris entre  $T_e + 20^{\circ}$  et la température d'eutexie  $T_e$ . On utilise donc un thermostat dont la température est intermédiaire entre ces deux bornes. C'est ainsi que j'ai pu faire cristalliser un hydrate nouveau :  $\text{H}_2\text{SeO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ . En 1922, Gibson et Giaque obtenaient la cristallisation spontanée de la glycérine par un processus

analogue : « La cristallisation se produisait toujours lorsque 100 g de glycérine, placés dans le calorimètre, étaient chauffés lentement et régulièrement en un ou deux jours de  $-83^{\circ}$  à  $0^{\circ}$  »<sup>(18)</sup>.

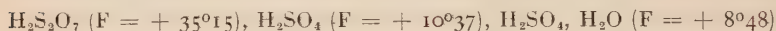
Au cours des chapitres suivants, où plusieurs binaires renfermant l'eau seront étudiés, une large application de cette méthode de cristallisation par vitrification préalable sera faite et permettra notamment la cristallisation d'eutectiques qui n'avaient pas encore été observés directement.

## CHAPITRE V

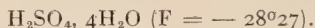
### Le système binaire eau-anhydride sulfurique.

Le diagramme des points de fusion des solutions aqueuses d'acide sulfurique avait déjà fait l'objet de recherches importantes à la fin du siècle dernier.

On connaissait les combinaisons cristallisées :



et :



En 1913, Giran a identifié  $\text{H}_2\text{SO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$  (F =  $-39^{\circ}46$ ) dont la cristallisation est assez difficile à obtenir. Un important travail d'analyse thermique permit à Hülsmann et Biltz<sup>(19)</sup> de préciser une grande partie du solidus, mais les intervalles de concentration compris entre 60 et 50 p. 100 de  $\text{SO}_3$  ; 40 et 30 p. 100 de  $\text{SO}_3$ , où la cristallisation par refroidissement est pénible et irrégulière, restaient encore mal définis. Hülsmann et Biltz ajoutaient, aux phases solides connues, les hydrates à fusion non congruente :  $\text{H}_2\text{SO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4, 8\text{H}_2\text{O}$ . En 1951, Gable, Betz et Maron<sup>(20)</sup> ont contesté l'hydrate à  $8\text{H}_2\text{O}$  et découvert un trihydrate  $\text{H}_2\text{SO}_4, 3\text{H}_2\text{O}$ .

Gable et ses collaborateurs ont procédé par mesures de solubilité. Cette méthode leur a permis de tracer avec précision les branches de courbe du liquidus. Ces auteurs ont aussi déterminé, par analyse thermique, les températures d'eutexie et de transition, mais ils n'ont pas vérifié la composition de la phase  $\text{H}_2\text{SO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$ . Ils écrivent : « Le composé qui subit la transition à  $-53^{\circ}73$  est indiqué par Hülsmann et Biltz comme étant  $\text{H}_2\text{SO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$ ... Nous n'avons pas redéterminé sa

<sup>(18)</sup> GIBSON et GIAUQUE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1923, **45**, 93.

<sup>(19)</sup> HÜLSMANN et BILTZ, *Z. anorg. Chem.*, 1934, **218**, 369.

<sup>(20)</sup> GABLE, BETZ et MARON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 1445.

composition. » Or, Hülsmann et Biltz ont proposé cette formule en se basant sur la disparition du palier de température de  $-62^{\circ}$  pour une concentration voisine de 38 p. 100 de  $\text{SO}_3$ . Malgré leurs efforts, le graphique des paliers de température (graphique de Tammann), qui, seul, peut donner un renseignement précis sur la composition de la phase solide, n'a pu être exploité.

J'ai commencé l'étude des solutions aqueuses d'acide sulfurique en 1951, sans connaître les résultats de Gable, Betz et Maron <sup>(20)</sup>. La méthode de travail utilisé a permis l'identification de l'hydrate  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Par la suite, mes recherches se sont étendues à l'ensemble du système binaire  $\text{H}_2\text{O} - \text{SO}_3$  <sup>(21)</sup> et ont permis de vérifier la position de tous les eutectiques portés sur le diagramme des équilibres liquide  $\rightleftharpoons$  solide de la figure 17 et déjà connus. D'une manière générale, le présent travail confirme les résultats obtenus par Gable et ses collaborateurs et, avec eux, infirme l'existence d'un hydrate à  $8\text{H}_2\text{O}$  annoncé par Hülsmann et Biltz.

### Région comprise entre 0 et 47 p. 100 de $\text{SO}_3$ .

Tout mélange de concentration inférieure à 38 p. 100, refroidi en 30 minutes environ, à  $-180^{\circ}$ , prend la forme vitreuse. Au réchauffement, un phénomène de cristallisation démarre à une température comprise entre  $-112^{\circ}$ , pour les plus faibles concentrations et  $-95^{\circ}$  pour 38 p. 100. Cette cristallisation, très énergique, conduit dans tous les cas à l'eutectique stable qui fond à  $-62^{\circ}$ . Pendant la cristallisation, on place le bloc de cuivre dans la neige carbonique et on le maintient de 8 à 10 heures à  $-78^{\circ}$  pour permettre la cristallisation aussi complète que possible. Après cette préparation, le bloc est plongé dans l'azote liquide. L'analyse thermique est reprise à partir de  $-180^{\circ}$ .

Entre 0 et 29 p. 100, on trouve sur les courbes  $T = f(x)$ , le palier d'eutexie à  $-62^{\circ}$  et l'accident de fin de fusion de la glace. Nettement visible jusqu'à 25 p. 100, celui-ci devient de moins en moins perceptible lorsqu'on approche de l'eutectique.

Entre 30 et 34 p. 100, le palier d'eutexie permet une définition précise de la température d'eutexie :  $-62^{\circ}$ ,  $0 \pm 0^{\circ}1$ . Par contre, l'accident de fin de fusion est difficile à mettre en évidence. On y arrive en faisant recristalliser l'hydrate à une température légèrement supérieure à  $-62^{\circ}$  et en reprenant seulement la fin de la courbe.

Au-delà de 35 p. 100, on peut rencontrer 3 paliers d'invariance (chaque palier indique la coexistence de trois phases). Deux de ces paliers sont stables. L'eutexie de  $-62^{\circ}$  est toujours suivie d'une transition

<sup>(21)</sup> VUILLARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, 802.

à  $-53^{\circ}75$ . Le troisième palier est plus bas (à  $-73^{\circ}$ ). C'est un équilibre métastable qui correspond à l'eutectique glace-tétrahydrate. Il ne se produit jamais lorsque la cristallisation a lieu en cours d'échauffement. Le tétrahydrate cristallise spontanément et rapidement dans les solutions à 46 p. 100 environ, refroidies à  $-40^{\circ}$ . Pour obtenir l'eutectique fondant à  $-73^{\circ}$ , à partir de mélanges contenant 35 à 47 p. 100 de  $\text{SO}_3$ , on refroidit à  $-50^{\circ}$  et la solution est maintenue quelques heures à cette température. L'hydrate à  $4\text{H}_2\text{O}$  cristallise. Le bloc est ensuite placé dans la neige carbonique, ce qui provoque un refroidissement rapide jusqu'à  $-78^{\circ}$ . Sur la courbe d'échauffement obtenue à la suite de ce traitement, on ne trouve qu'un seul palier à  $-73^{\circ}$ , causé par l'eutexie glace-tétrahydrate.

Mais, si le séjour à  $-78^{\circ}$  est prolongé pendant une dizaine d'heures, l'équilibre métastable disparaît et l'on trouve sur la courbe d'échauffement deux paliers : l'un à  $-62^{\circ}$  (eutexie), l'autre à  $-53^{\circ}75$  (transition). La combinaison responsable de ces deux phénomènes est l'hydrate à  $6\text{H}_2\text{O}$  déjà signalé par Hülsmann <sup>(19)</sup> et Gable <sup>(20)</sup> qui ont admis sans vérification cette formule. J'ai déterminé la composition de cet hydrate par le graphique des effets thermiques.

### Eutexie et transition de l'hexahydrate.

Les expériences destinées à cette étude ont été conduites dans des conditions aussi identiques que possible. 11 g de mélange sont amenés à cristallisation et subissent un « recuit » déterminé. La vitesse d'échauffement, de l'ordre de  $30^{\circ}$  par heure est maintenue constante. La figure 13 représente les courbes obtenues dans le cas d'un mélange de composition pondérale 35, 63 p. 100 (de  $\text{SO}_3$ ), « recuit » 12 heures à  $-78^{\circ}$  et conservé, ensuite, 1 heure à  $-180^{\circ}$ .

La courbe (T) ne présente aucun accident jusqu'à  $-62^{\circ}$  où se trouve le palier de température de l'eutectique stable E. Sur la courbe ( $\Delta T$ ), un premier maximum  $b$  coïncide, à peu près, avec la fin de palier. La différence maximum d'ordonnée  $\Delta T_m = (b - a)$  caractérise l'importance de la fusion eutectique. Le palier de transition est moins net, mais la température de transition (R) est bien marquée à  $-53^{\circ}7$ . Sur la courbe  $\Delta T$ , la différence d'ordonnée  $(d - c)$  mesure l'importance de la transition.

Pour déterminer la composition de l'hydrate responsable de ces deux phénomènes, j'ai tracé le diagramme des effets thermiques représenté sur la figure 14. La construction est analogue au graphique de Tamman : en abscisses, la composition pondérale en  $\text{SO}_3$  p. 100 ; en ordonnées la différence de température maximum  $\Delta T_m$ .

Les effets d'eutexie sont représentés par des cercles qui ont pour

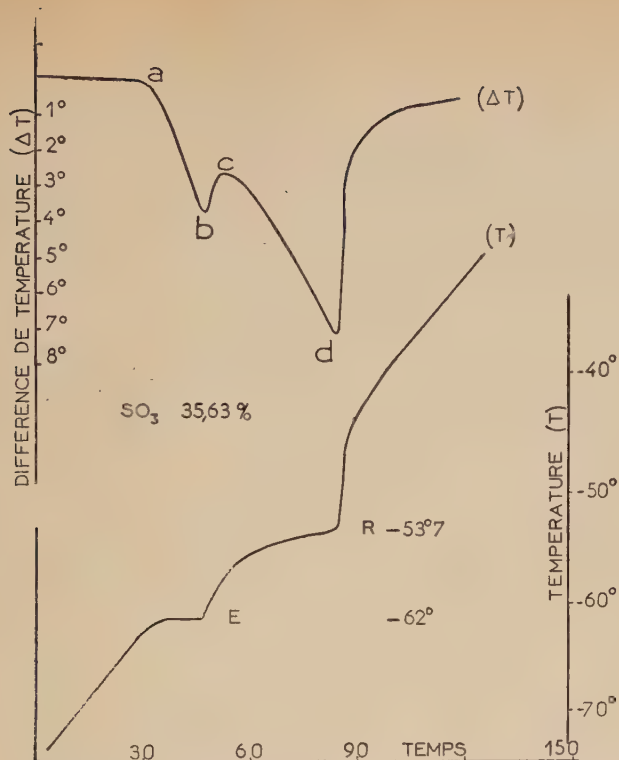


Fig. 13. — Courbe d'échauffement (en bas) et courbe différentielle (en haut) pour un mélange entièrement cristallisé sous forme de glace et d'hexahydrate.

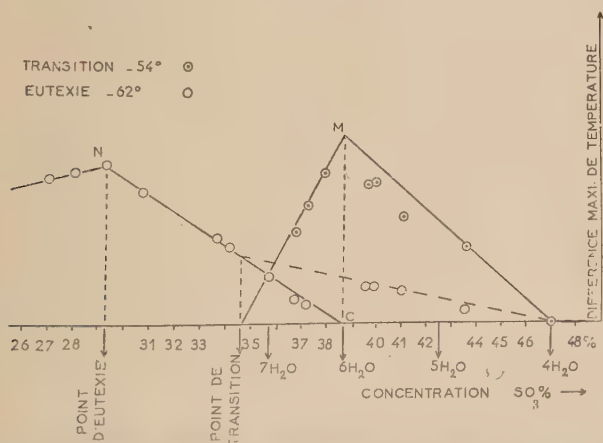


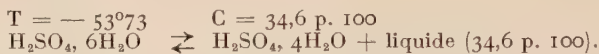
Fig. 14. — Diagrammes relatifs à l'eutectie et à la transition de l'hexahydrate (l'eutectie résiduelle diminue l'importance des transitions entre 39 p. 100 et 45 p. 100 de  $\text{SO}_3$ ).



ordonnées  $\Delta T_M = (b - a)$ . L'effet thermique passe par un maximum (N) lorsque la concentration atteint 29,3 p. 100.

La droite NC, du graphique d'eutexie, coupe l'axe des abscisses au point C, d'abscisse : 38,8 p. 100. Ce point correspond à la composition de l'hydrate et l'eutexie devrait disparaître avec les mélanges plus concentrés. Pourtant l'eutexie réapparaît faiblement au-delà de 38,8 p. 100 et, corrélativement, l'importance de la transition est diminuée : pendant la cristallisation, une faible quantité de glace a subsisté sans pouvoir se combiner au tétrahydrate.

Le graphique de la transition (cercles centrés) permet la détermination du maximum de l'effet thermique (M). La concentration ainsi définie est celle de la combinaison qui subit la décomposition péritectique : 38,8 p. 100, ce qui correspond bien à l'hydrate  $\text{H}_2\text{SO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$ . Les coordonnées du point de transition sont :



Les coordonnées du point d'eutexie stable glace + hexahydrate sont :

$$T = -62^{\circ}0 \qquad \text{et} \qquad C = 29,3 \text{ p. } 100.$$

### Trihydrate de l'acide sulfurique.

Les mesures de Gable, Betz et Maron <sup>(20)</sup> ont montré l'existence d'un point de transition situé à la concentration 52,8 p. 100. Ces auteurs l'ont attribué à la décomposition péritectique d'un trihydrate :



L'existence du trihydrate n'avait jamais été soupçonnée par les nombreux chercheurs antérieurs. C'est que, d'une part, le refroidissement aux températures moyennement basses ( $-50^{\circ}$  à  $-78^{\circ}$ ) produit la cristallisation du tétrahydrate, d'autre part, un refroidissement dans l'air liquide transforme la solution en verre incristallisable. Au contraire, *la cristallisation au cours d'un échauffement lent*, à partir du verre, conduit à la formation presque exclusive du trihydrate. Cette cristallisation débute vers  $-90^{\circ}$  pour les solutions de concentration comprise entre 47 p. 100 et 53 p. 100. Il suffit de maintenir le mélange quelques heures au-dessous de la température d'eutexie, après que la cristallisation ait démarré, pour qu'elle s'achève par la formation d'un eutectique. Les mélanges, ainsi homogénéisés par traitement constant, ont fait l'objet d'une série de mesures allant de 47 à 60 p. 100, avec le mode opératoire décrit plus haut. Le diagramme de la figure 15 résume les résultats obtenus.

La température d'invariance, résultant de la moyenne des mesures, est  $-36^{\circ}7 \pm 0,2$ . Le graphique de l'effet thermique relatif à la transition montre que le maximum de  $\Delta T$  a lieu vers 52,6 p. 100. Il est donc bien confirmé que l'hydrate qui subit la transition a pour composition :  $\text{H}_2\text{SO}_4, 3\text{H}_2\text{O}$ , car cet hydrate contient 52,63 p. 100 de  $\text{SO}_3$ .

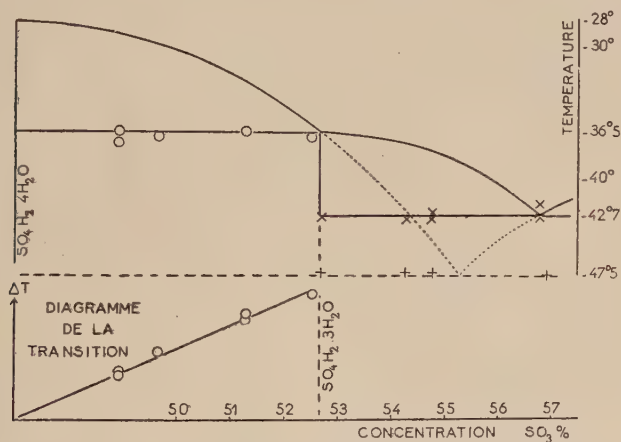


Fig. 15. — *En haut* : températures des paliers d'invariance obtenus avec des mélanges allant de 47 à 58 p. 100 de  $\text{SO}_3$ . — *En bas* : graphique de Tammann de la transition du trihydrate.

En 1952, Kunzler et Giaque<sup>(10)</sup> ont publié une étude thermodynamique sur le trihydrate. La température de transition qu'ils indiquent est  $-36^{\circ}44$ . Un calcul thermodynamique les conduit à estimer que la température de fusion du trihydrate est plus élevée de  $0^{\circ}1$ . Ce qui impliquerait une fusion congruente à  $-36^{\circ}34$  et un point d'eutexie de coordonnées :

$$T = -36^{\circ}44 \quad \text{et} \quad C_E < 52,63 \text{ p. 100.}$$

J'ai donc étudié plus particulièrement la région immédiatement voisine du trihydrate pour savoir s'il y a fusion congruente.

La méthode d'analyse thermique différentielle a été modifiée pour l'adapter à ce problème. Le tube A (fig. 3) renferme 10 g d'une solution de concentration un peu supérieure à 52,63 p. 100 et le tube B une masse égale d'une solution de concentration un peu inférieure à 52,63 p. 100. La sensibilité choisie pour la mesure de  $\Delta T$  est de 1 cm pour  $0^{\circ}1$ . On peut donc apprécier, entre A et B un écart de  $0^{\circ}01$ . En resserrant l'intervalle de concentration entre les solutions A et B, j'ai constamment

observé que le mélange A fond à une température inférieure au mélange B. Un exemple de cette série d'expériences est donné par la figure 16.

En suivant la courbe  $\Delta T$ , on voit, dans la partie FG, que le mélange A : 52,74 p. 100 fond à 0°01 au-dessous de la température d'invariance où stationne le mélange B : 52,50 p. 100. On trouve ensuite, au point H, la fin de fusion de B qui est placée à 0°4 environ au-dessus de la température d'invariance.

Comme on connaît les pentes des deux branches de liquidus, on voit que leur intersection, en tenant compte de l'incertitude sur la valeur exacte des compositions, se produit dans l'intervalle de 52,59 à 52,67 p. 100. Si un eutectique existe vers 52,59 p. 100, le point de fusion du trihydrate ne peut être que de 0°01 à 0°02 au-dessus de la température d'eutexie.

Il est donc possible d'affirmer que l'on est en présence d'une *limite de congruence* pour le trihydrate, avec une faible incertitude qui, en valeur absolue, est de 0,04 p. 100 dans l'échelle des concentrations. La température de ce point de transition est  $-36^{\circ}7 \pm 0,2$ .

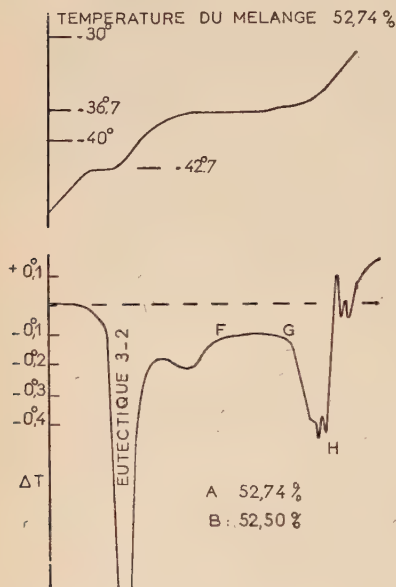


Fig. 16. — En haut : courbe  $T = f(x)$  relative au mélange A ; à  $-42^{\circ}7$  : eutexie 3 — 2 ; à  $36^{\circ}7$  : fusion du trihydrate. — En bas : courbe  $\Delta T = \Phi(x)$  : différence de température entre les mélanges A et B.

### Solidus des équilibres solide $\rightleftharpoons$ liquide.

L'analyse thermique par échauffement des mélanges à diverses concentrations a permis de retrouver tous les eutectiques signalés par Gable, Betz et Maron<sup>(20)</sup>. L'ensemble des mesures aboutit au diagramme de la figure 17 où les traits pleins correspondent aux équilibres stables et les traits interrompus aux équilibres liquide  $\rightleftharpoons$  solide métastables.

A partir du verre, le trihydrate se forme rapidement dès  $-90^{\circ}$  dans

les solutions allant de 47 p. 100 à 53 p. 100. Les mélanges à 52,6 p. 100 cristallisent à  $-92^{\circ}$  (\*).

Dans les mélanges de concentration  $53 \text{ p. } 100 < c < 59 \text{ p. } 100$ , l'eutectique métastable tétra-dihydrate se forme, en cours d'échauffement, dès  $-75^{\circ}$ . La température d'eutexie 4-2 reste bien définie à  $-47^{\circ}5$  (Gable :  $-47^{\circ}46$ ).

Entre 59,70 p. 100 et 68 p. 100, la cristallisation démarre à  $-63^{\circ}$  environ et forme l'eutectique di-monohydrate. La température d'eutexie 2-1 observée est  $-40^{\circ}$  (Gable :  $-39^{\circ}87$ ). C'est le seul eutectique rencontré dans cette région, l'eutectique métastable tri-monohydrate n'a pas été obtenu d'une façon certaine.

Entre 70 et 81 p. 100, la cristallisation démarre vers  $-59^{\circ}$  et forme l'eutectique monohydrate  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fondant à  $-35^{\circ}5$  (Gable :  $-34^{\circ}86$ ).

Entre 81 et 90 p. 100, la cristallisation en cours d'échauffement se produit à des températures variables entre  $-70^{\circ}$  et  $-55^{\circ}$ , elle est très énergique. L'eutectique formé  $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  fond à  $-10^{\circ}0$  (Gable :  $-10^{\circ}15$ ).

### Transformation vitreuse des mélanges sulfuriques.

La figure 17 représente en premier lieu le liquidus et le solidus du système binaire, mais on y trouve de plus les observations relatives à la transformation verre  $\rightleftharpoons$  liquide. Les points de transformation  $T_g$  des mélanges sulfuriques sont représentés par des cercles centrés. Dans certains intervalles il est très difficile d'obtenir la vitrification des mélanges : de 38,8 à 47 p. 100 ; au voisinage de 68 p. 100 ; au voisinage de 81 p. 100. Il faut y ajouter les solutions contenant moins de 1 p. 100 de  $\text{SO}_3$ . Dans tous ces cas, la *transformation vitreuse* disparaît parce que la cristallisation s'est produite au cours du refroidissement.

En dehors de ces intervalles de concentration, la *transformation vitreuse* est assez bien définie pour qu'on puisse la caractériser par une température  $T_g$ . L'importance du phénomène ( $\Delta T_M$ ) passe par un certain nombre de maxima dont le plus net se trouve à l'abscisse du point L (intersection de la branche de glace prolongée avec l'isotherme  $T_g$ -limite). L'isotherme ( $T_{g_L} = -123^{\circ}$ ) réunit tous les points de *transformation* des solutions de composition comprise entre L (36 p. 100 environ) et les plus grandes dilutions. Cette *transformation* à température constante, qui a son maximum vers 36 p. 100, est attribuée à un verre de composition constante. La formation de glace primaire, au cours du refroidissement, isole des « grains » de mélange dont la concentration finale est

(\*) En accord avec les observations de Kunzler et Giaume (19).

voisine de 36 p. 100. Au-dessous de  $-125^{\circ}$ , ces « grains » se solidifient en verre de composition assez constante. Ce verre se transforme au réchauffement à la température  $T_{g1} = -123^{\circ}$ , qui dans le cas de l'acide sulfurique est la plus basse température de transformation.

Une autre particularité mérite d'être signalée. L'acide sulfurique concentré du commerce (à 76 p. 100 de  $\text{SO}_3$ ) et le dihydrate (60 p. 100)

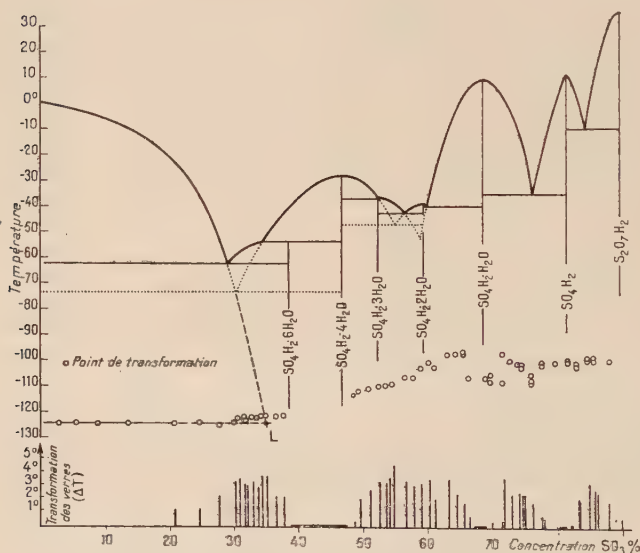


Fig. 17. — Le système binaire eau-anhydride sulfurique. En plus du liquideus et du solidus habituels, on trouve sur cette figure : les points de transformation qui délimitent le domaine de l'état vitreux, le diagramme de l'effet thermique de transformation où la hauteur des traits verticaux représente  $\Delta T_N$ .

sont des liquides prenant facilement la forme vitreuse ( $\Delta T_N$  maximum). Par une coïncidence fortuite, ces deux solutions ont la même température de transformation :  $T_g = -102^{\circ}$ . Ce fait a conduit Kobeko, Kuvshinski et Shishkin <sup>(12)</sup>, qui semblent n'avoir expérimenté que ces concentrations, à penser que l'addition d'eau à l'acide sulfurique ne modifiait pas  $T_g$ . L'ensemble du diagramme de  $T_g$  en fonction de la concentration montre que cette conclusion est erronée.

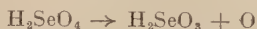


## CHAPITRE VI

## Le système binaire eau-acide sélénique.

## Préparation et dosage des solutions d'acide sélénique.

L'acide sélénique présente de grandes analogies avec l'acide sulfurique, surtout en solutions diluées. Pourtant, la préparation et la purification de ces deux acides sont très différentes. L'acide sélénique en solution concentrée subit, dès 150°, une décomposition sensible :



et comme sa tension de vapeur, à cette température, est encore extrêmement faible, on ne peut le distiller, même sous pression réduite. Mais, par contre, il est possible de retirer les impuretés volatiles : eau, acide chlorhydrique, etc.

Les impuretés contenues dépendent de la méthode de préparation. J'ai utilisé, comme matière première, des solutions obtenues par deux procédés différents :

## SOLUTION PRÉPARÉE A PARTIR DE SÉLÉNIATE DE BARYUM :



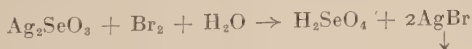
Le séléniate de baryum provient de l'oxydation d'anhydride sélénieux par le chlorate de baryum. Les principales impuretés de ce type de solutions sont :



Par dilution,  $\text{BaSO}_4$  précipite et se sépare. On concentre ensuite par évaporation sous le vide de la trompe à eau ; les composés chlorés s'en vont avec la phase vapeur.

Les épreuves de dosage effectuées sur ces solutions ont montré qu'elles contenaient, après cette première purification, plus de 2 p. 100 en poids, d'impuretés (essentiellement  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

SOLUTION COMMERCIALE, préparée par oxydation du sélénite d'argent par l'eau de brome :



suivant le procédé employé par Diemer et Lenher <sup>(22)</sup>.

(22) DIEMER et LENHER, *J. Phys. Chem.*, 1909, **13**, 505.

Une quantité limitée, d'environ 1 kg d'acide à 43 p. 100 préparé avec un soin particulier par Hopkin et Williams Ltd. m'a permis d'obtenir les solutions présentant le plus haut degré de pureté (moins de 0,5 p. 100 de  $\text{SeO}_2$ ).

Chaque mélange destiné à l'analyse thermique est dosé par acidimétrie. La prise d'essai, de 300 mg environ, est pesée. L'acide est ensuite neutralisé par une liqueur titrée de soude en présence de rouge de méthyle. La méthode est rapide et précise, mais n'a qu'une valeur relative puisque les impuretés de la solution-mère sont acides ( $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , etc.).

Aussi la « solution-mère » est étudiée par :

**Oxydimétrie.** — La méthode de Soth et Ricci <sup>(23)</sup> a été utilisée. L'acide sélénique agit comme oxydant sur un excès d'acide bromhydrique :



Le brome, entraîné par la vapeur d'eau est absorbé par une solution d'iodure de potassium. L'iode libéré est ensuite dosé par une solution de thiosulfate. Il a été difficile d'arriver à des résultats constants pour une même solution ; aussi, la durée de l'ébullition a été portée à 60 minutes pour épuiser le brome libéré par l'oxydation.

**Gravimétrie.** — L'anhydride sélénieux qui reste en solution après l'opération précédente est réduit par  $\text{SO}_2$  en présence de chlorhydrate d'hydroxylamine. Le sélénium précipité, coagulé à l'ébullition, est filtré sur un creuset filtrant n° 3, séché à 120° et pesé.

**Purification de la « solution-mère ».** — Toutes les solutions-mères d'acide sélénique sont purifiées en deux opérations :

CONCENTRATION DE LA SOLUTION JUSQU'À 90 p. 100, par distillation sous pression réduite, en deux heures environ. En fin d'opération la température est 120° et la pression 25 mm de mercure.

CRISTALLISATION. — La solution ajustée à 89 p. 100 est refroidie (en posant le récipient sur de la neige carbonique). La cristallisation du monohydrate se produit rapidement. On filtre sur verre fritté, sous un courant d'air sec. On obtient le monohydrate purifié sur le filtre.

La pureté des solutions utilisées pour les mesures les plus importantes a été vérifiée par l'égalité, à 0,5 p. 100 près, des dosages par acidimétrie et par oxydimétrie. La mesure de la densité des échantillons conformes s'est trouvée en accord avec les valeurs des tables (I. C. T., 1928), d'ailleurs établies d'après les mesures de Diemer et Lenher <sup>(22)</sup>.

<sup>(23)</sup> SOTH et RICCI, *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, 1940, **12**, 328.

## Équilibres entre solution aqueuse et hydrates de l'acide sélénique.

L'étude des équilibres liquide  $\rightleftharpoons$  solide du système eau-acide sélénique est rendue particulièrement difficile par des surfusions exceptionnellement tenaces. Jusqu'ici, on n'avait pas obtenu de cristallisation spontanée dans les solutions de concentration pondérale comprise entre 45 p. 100 et 80 p. 100 de  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ . Aucun des phénomènes d'eutexie prévisibles n'avait pu être observé.

En 1889, Cameron et Macallan <sup>(24)</sup> ont publié un important travail sur les propriétés de cet acide et de ses hydrates. Ces auteurs ont isolé le monohydrate et montré que par recristallisation de cette combinaison, on disposait d'un bon moyen de purifier l'acide sélénique. La température de fusion du monohydrate :  $F = + 26^\circ$ , a été précisée par Meyer et Aulich <sup>(25)</sup>.

A la suite d'un important travail d'analyse thermique, Kremann et Hofmeier <sup>(26)</sup> ont tracé un diagramme limité au « liquidus » qui met en évidence le tétrahydrate :  $F = - 51^\circ 7$ . Kapustinsky et Zdanova <sup>(27)</sup> ont repris cette étude, sans apporter de modification essentielle au diagramme. La contribution de ces derniers auteurs est une série de points placés légèrement en dehors du prolongement de la courbe de fusion du monohydrate ; d'où ils ont déduit la possibilité d'existence d'un dihydrate. En fait, après tous ces travaux, seuls les hydrates  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2\text{SeO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$  étaient mis en évidence avec certitude. Les branches de liquidus étaient connues à l'exclusion des parties voisines des eutectiques. Aucun palier d'invariance n'avait été observé.

## Branche de glace : concentrations comprises entre 0 et 50 p. 100.

Jusqu'à la concentration 46 p. 100, où la température d'équilibre glace-solution est de  $- 66^\circ$ , l'étude de la courbe de « liquidus » ne présente pas de difficulté. Un refroidissement à  $- 78^\circ$  produit, assez lentement, la formation de glace. L'équilibre est atteint plus rapidement par ensemencement (cristaux de glace) et agitation. Sur les courbes d'échauffement, à partir de  $- 180^\circ$ , l'accident de fin de fusion de la glace est net, mais l'eutexie ne se manifeste pas.

Avec les solutions les plus diluées,  $C < 20$  p. 100, certaines courbes d'échauffement tracées immédiatement après le refroidissement à  $- 180^\circ$ , ont montré un petit phénomène endothermique vers  $- 88^\circ$ .

<sup>(24)</sup> CAMERON et MACALLAN, *Proc. Roy. Soc.*, 1889, **46**, 13.

<sup>(25)</sup> MEYER et AULICH, *Z. anorg. Chem.*, 1928, **172**, 322.

<sup>(26)</sup> KREMANN et HOFMEIER, *Monatsh. Chem.*, 1908, **29**, 1111.

Cet « accident » a été attribué à la présence d'une faible quantité d'eutectique glace-tétrahydrate. Mais, en aucun cas, je n'ai pu observer de palier d'eutexie indiscutable sur une courbe d'analyse thermique d'une solution sélénique qui n'ait été spécialement traitée en vue de sa cristallisation.

Pour obtenir des paliers d'invariance et avoir la possibilité de construire un graphique de Tammann, il est indispensable d'avoir la cristallisation quasi complète. J'ai pu faire cristalliser des mélanges de toute concentration en employant la méthode exposée au chapitre IV. La solution est vitrifiée par refroidissement à  $-190^{\circ}$ . Au cours du réchauffement, le verre devient liquide à une température  $T_g$  dont les valeurs sont portées sur le diagramme de la figure 21. Le réchauffement est continué très lentement jusqu'à une température de séjour prolongé. Les courbes d'échauffement ayant montré un faible dégagement de chaleur de cristallisation vers  $-95^{\circ}$ . Le corps thermostatique choisi est le toluène dont la température de fusion est voisine de  $-95^{\circ}$ , le toluène est solidifié par refroidissement et la solution à cristalliser, préalablement portée à  $-190^{\circ}$ , est placée dans le logement thermostatique. La fusion du toluène maintient le bloc au-dessous de  $-95^{\circ}$  pendant 12 heures. Après un nouveau refroidissement à  $-190^{\circ}$ , les courbes d'analyse thermique sont tracées. Elles donnent un palier d'eutexie à  $-83^{\circ}4$ .

#### Concentrations comprises entre 47 et 70 p. 100.

Les équilibres liquide  $\rightleftharpoons$  solide auxquels peut donner lieu le tétrahydrate  $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  étaient bien connus <sup>(27)</sup>, au moins entre les concentrations 55 p. 100 et 73 p. 100 ; de même que les relations d'isomorphismes avec le tétrahydrate de l'acide sulfurique <sup>(28)</sup>. Après avoir vérifié la température de fusion du tétrahydrate, j'ai recherché dans quelles conditions la cristallisation spontanée peut apparaître en cours d'échauffement.

Au voisinage de 67 p. 100, le tétrahydrate cristallise rapidement dès que la température atteint  $-85^{\circ}$ . Quand la concentration diminue et se rapproche de l'eutectique glace-tétrahydrate, la température de cristallisation s'abaisse et atteint  $-95^{\circ}$  vers 57 p. 100. Dans les solutions plus diluées, la cristallisation du tétrahydrate ne s'est jamais manifestée par un phénomène exothermique appréciable.

Entre 57 et 67 p. 100, la formation de l'eutectique glace-tétrahydrate a été obtenue en deux temps ; au cours d'un premier échauffe-

---

<sup>(27)</sup> KAPUSTINSKI et ZDANOVA, *Z. Priklad. Khim.*, 1951, **24**, 658.

<sup>(28)</sup> KAPUSTINSKI et ZDANOVA, *Z. Priklad. Khim.*, 1951, **24**, 981.

ment, un séjour à  $-78^{\circ}$  (neige carbonique) permet une cristallisation du tétrahydrate. Un autre séjour à  $-115^{\circ}$  (fusion de l'éthanol) permet la constitution de l'eutectique glace-tétrahydrate.

La figure 18 montre la courbe d'échauffement d'un mélange à 61,1 p. 100 ayant subi ce traitement préalable. On distingue nettement : un « accident » d'eutexie à  $-88^{\circ}$  et une fin de fusion  $T_f$  à  $-54^{\circ}5$  sur cette courbe. Les températures de fin de fusion s'élèvent avec la concentration jusqu'à  $-51^{\circ}7$ , pour  $C = 66,8$  p. 100. La température d'eutexie glace-tétrahydrate est donc  $-88^{\circ}$ .

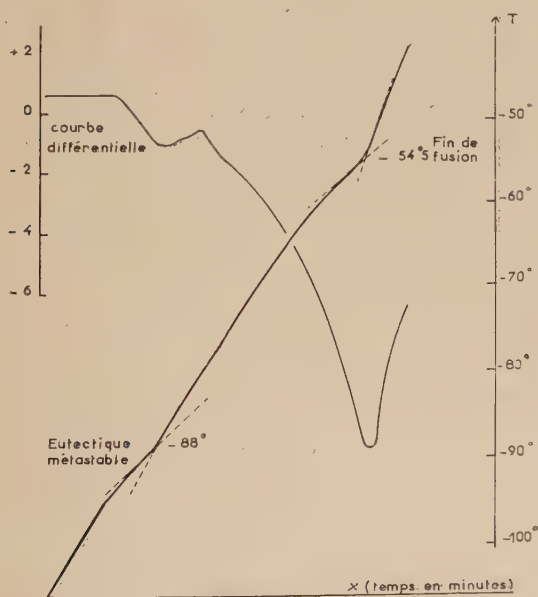


Fig. 18. — Courbes d'analyse thermique d'un mélange à 61,1 p. 100 de  $H_2SeO_4$ .

J'ai, d'autre part, conduit la cristallisation des mêmes solutions dans le thermostat à toluène. Après échauffement lent, à partir de  $-180^{\circ}$ , la température reste stationnaire pendant 8 à 15 heures à  $-95^{\circ}$ . La courbe d'analyse thermique tracée après ce traitement présente un palier d'eutexie à  $-83^{\circ}4$  (fig. 19).

Pour les concentrations supérieures à 55 p. 100, les courbes d'échauffement sont marquées par deux paliers d'invariance. Le premier correspond encore à l'eutexie de  $-83^{\circ}$ ; le deuxième palier est situé à la température  $-68^{\circ}$ . La figure 19 représente la courbe obtenue avec un mélange à 56,8 p. 100. On voit très nettement le premier accident dont



l'intersection des tangentes aux branches de courbe situe ici la température à  $-82^{\circ}8$ .

Le deuxième accident (transition) se termine par un palier à  $-68^{\circ}0$ . La fin de fusion est assez bien marquée à  $61^{\circ}5$ . On constate qu'il est difficile d'estimer la durée du palier de transition. Le phénomène apparaît d'ailleurs avec une avance variable d'une expérience à l'autre et

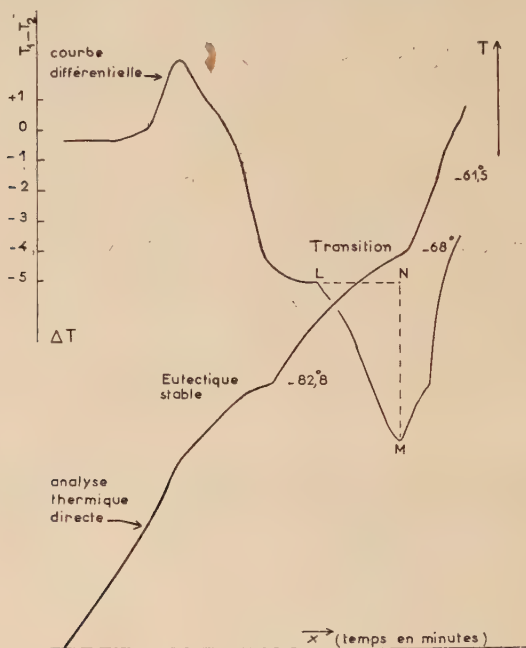


Fig. 19. — Courbe d'analyse thermique d'un mélange à 56,8 p. 100 de  $H_2SeO_4$  recuit 15 heures à  $-95^{\circ}$ .

le « palier » devient un arc de courbe mal défini. Par contre, l'effet thermique de la réaction péritectique se traduit sur la courbe différentielle par un segment de droite en forte pente LM qui s'arrête approximativement en même temps que la transition : verticale MN.

L'aire comprise sous la courbe  $\Delta T = \Phi(x)$ , mesurée sur le triangle LMN, permet une détermination quantitative de l'absorption de chaleur. Pour la courbe de la figure 19, l'aire LMN égale  $70^{\circ} \times \text{minutes}$ . Pour préciser la composition de l'hydrate qui subit la transition à  $-68^{\circ}4$ , j'ai construit le graphique de la figure 20. Ce diagramme porte en abscisses la concentration pondérale en acide sélénique ( $H_2SeO_4$ ). En ordonnées, j'ai porté l'effet thermique de transition :

aire LMN. Le tableau IV donne les valeurs de l'aire LMN pour chaque concentration expérimentée.

Le maximum du phénomène de transition est voisin de 57,8 p. 100. La combinaison qui forme l'eutectique de  $-83,4^{\circ}$  et qui se décompose

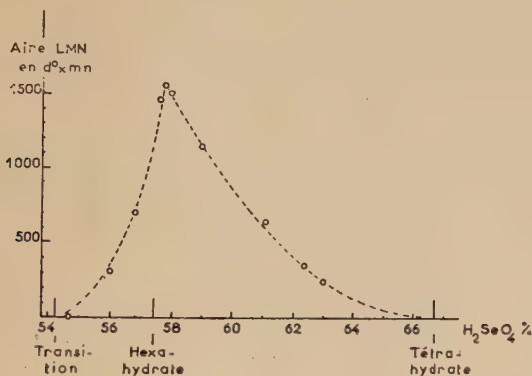


Fig. 20. — Diagramme de la transition de l'acide sélénique. Le maximum du phénomène de transition est voisin de 57,8 p. 100. La combinaison  $H_2SeO_4, 6H_2O$  correspond à 57,4 p. 100.

à  $-68^{\circ}$  est donc l'hexahydrate de l'acide sélénique ( $H_2SeO_4, 6H_2O$  : 57,4 p. 100). La réaction péritectique est :



Le point de transition déterminé par les courbes de liquidus et la température d'invariance a pour coordonnées :

$$T_i = -68^{\circ}5 \quad \text{et} \quad C = 54,8 \text{ p. 100.}$$

L'eutectique glace-hexahydrate :

$$T_e = -83^{\circ}4 \quad C = 49,4 \text{ p. 100.}$$

Quant à l'eutectique métastable glace-tétrahydrate, il fond à  $-88^{\circ}$ . On l'obtient facilement dans les solutions de concentration supérieure à 60 p. 100 (et dans les solutions diluées  $C < 20$  p. 100, courbes de premier échauffement).

Je n'ai jamais pu obtenir le tétrahydrate seul dans la zone de l'eutectique. Pour  $50 < C < 58$  p. 100, les courbes d'échauffement montrent, à la place du phénomène d'eutexie, un dégagement de chaleur vers  $-88^{\circ}$  (fig. 19). Ce dégagement de chaleur peut s'interpréter par la cristallisation de l'hexahydrate, sans doute corrélative de la fusion de l'eutectique glace-tétrahydrate dont l'effet thermique est ainsi masqué.

Il n'est pas possible d'envisager un diagramme de Tammann pour préciser la composition de l'eutectique glace-tétrahydrate. Les coordonnées estimées par l'intersection des branches de liquidus et de la température d'invariance sont :

$$T_e = -88^{\circ} \quad C = 50,3 \text{ p. } 100.$$

**Concentrations comprises entre 66,8 p. 100 et 88,9 p. 100.**

Dans les mélanges contenant près de 67 p. 100 d'acide sélénique, le tétrahydrate cristallise facilement, en cours d'échauffement, vers  $-80^{\circ}$ . De même entre 82 p. 100 et 90 p. 100 le monohydrate cristallise très rapidement vers  $-35^{\circ}$ . Mais entre 71 p. 100 et 80 p. 100 la cristallisation devient très difficile et d'autant plus qu'on se rapproche du point d'eutexie.

Après ensemencement par le monohydrate  $C > 74$  p. 100 ou par le tétrahydrate  $C < 74$  p. 100, suivi d'un long séjour à  $-78^{\circ}$ , on met en évidence la température d'eutexie tétra-monohydrate à  $-58^{\circ}5$ .

Sans ensemencement, un mélange à 71 p. 100, trempé à  $-180^{\circ}$  et séjournant 5 jours à  $-78^{\circ}$  est suffisamment cristallisé pour montrer l'eutexie 4-1 et la fin de fusion à  $-52^{\circ}5$ . Mais entre 72 et 77 p. 100 la cristallisation est extrêmement lente.

En prolongeant pendant plusieurs semaines le traitement thermique du liquide sous-refroidi, j'ai réussi à faire cristalliser entièrement ces solutions. Après refroidissement à  $-180^{\circ}$ , le mélange est placé dans un thermostat à neige carbonique ( $-78^{\circ}$ ) qui sera son habitat normal jusqu'à cristallisation complète. Chaque semaine, le mélange est refroidi dans l'azote liquide, puis réchauffé, sous le contrôle de l'analyse thermique, jusqu'à  $-35^{\circ}$  ou  $-40^{\circ}$  selon la composition.

Au bout d'un long traitement de quatre à six semaines, la masse est cristallisée et la fin de fusion apparaît sur les courbes par un accident d'autant plus net que la concentration se rapproche de 80 p. 100. En arrêtant le chauffage immédiatement après l'accident et en refroidissant à  $-78^{\circ}$  on peut d'ailleurs retrouver, après quelques jours de repos, la confirmation de la température de fin de fusion. Le tableau III donne le détail des résultats obtenus entre 70,7 et 78,7 p. 100. Les points de fusion ainsi déterminés ont permis de tracer la courbe des équilibres entre la solution et un nouvel hydrate à fusion non congruente :  $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

La température de transition est difficile à préciser. J'ai longuement expérimenté, avec des solutions de concentration comprise entre 79 et 88 p. 100, dans le but de retrouver cet invariant. Dans ces mélanges, la cristallisation du monohydrate est très énergique et se déclenche

à  $-35^{\circ}$ . La température du mélange passe, en quelques minutes, de  $-35^{\circ}$  à  $-20^{\circ}$  détruisant toute trace éventuelle de dihydrate.

Seule la mesure 10, tableau III, permet d'attribuer au point de transi-

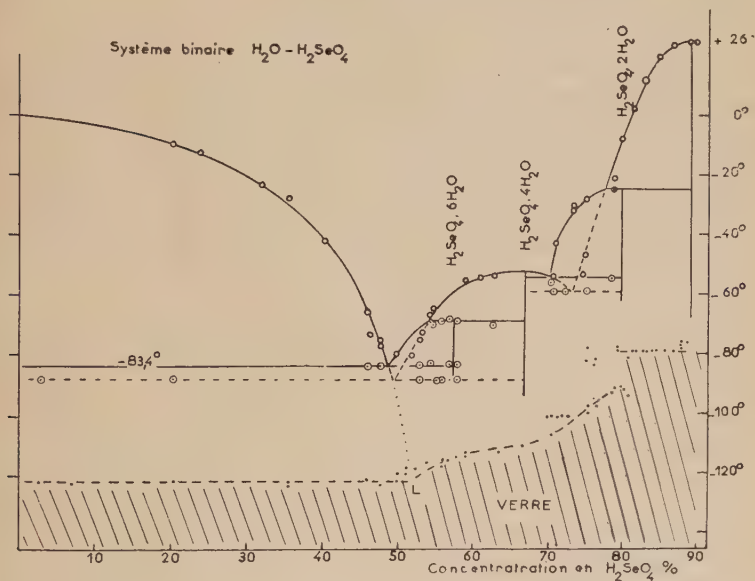


Fig. 21. — Système binaire  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SeO}_4$ .

tion la température  $-24^{\circ}$ ; la composition est déterminée par extrapolation des courbes de fusion et leur intersection avec l'isotherme de transition.

### Transition :



$$T = -24^{\circ} \quad C = 77,7 \text{ p. } 100.$$

L'eutectique di-tétrahydrate n'a pas été marqué par de véritables paliers. Pour trois mesures (tableau III: mesures (3), (6) et (10)), un petit accident conduit à proposer pour l'eutectique 2-4, les coordonnées :

### Eutectique di-tétrahydrate :

$$T = -54^{\circ} \quad C = 70,3 \text{ p. } 100.$$

Enfin, l'eutectique monotétrahydrate, dont la composition résulte de l'intersection des branches de liquidus avec l'isotherme d'eutexie, est

mis en évidence par plusieurs accidents des courbes d'échauffement à  $-58^{\circ}5$  (tableau III : mesures (1), (2), (4), (5) et (8)).

**Eutectique métastable mono-tétrahydrate :**

$$T = -58^{\circ}5 \quad C = 74,1 \text{ p. } 100.$$

Le diagramme du système binaire eau-acide sélénique est ainsi complété entre 47 et 88 p. 100 par la découverte de deux nouveaux hydrates à fusion non congruente  $\text{H}_2\text{SeO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2\text{SeO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ . Ces corps cristallisent très lentement, surtout le dihydrate. Les branches stables de liquidus de ces deux hydrates nouveaux ont pu être tracées. La figure 21 présente l'ensemble des résultats et le diagramme d'équilibre correspondant. Les températures de transformation du verre  $T_g$  sont aussi portées sur ce diagramme.

**État vitreux. Température de transformation  
des verres d'acide sélénique.**

Les solutions aqueuses d'acide sélénique cristallisent beaucoup plus difficilement que les solutions d'acide sulfurique de même concentration molaire, aussi le refroidissement à  $-180^{\circ}$  d'une solution sélénique, réalisé rapidement ou lentement, produit une vitrification du mélange quelle qu'en soit la composition.

Le diagramme obtenu présente une grande analogie avec celui des solutions sulfuriques.

Entre la composition du point L (55 p. 100) et les solutions les plus diluées,  $T_g$  reste constante et sa valeur  $-123^{\circ}$  est très voisine de celle présentée par les solutions sulfuriques. Le phénomène s'amenuise régulièrement lorsque la concentration décroît et devient imperceptible pour 0,5 molécule d'acide sélénique p. 100 d'eau.

Lorsque la concentration en poids d'acide augmente, à partir de 50 p. 100,  $T_g$  s'élève lentement de  $-123^{\circ}$  à  $-110^{\circ}$  (67 p. 100). Entre la composition du tétrahydrate (67 p. 100) et celle du dihydrate 80 p. 100,  $T_g$  s'élève de plus en plus rapidement de  $-110^{\circ}$  à  $-93^{\circ}$  environ.

Brusquement entre 80 et 81 p. 100,  $T_g$  passe de  $-93^{\circ}$  à  $-80^{\circ}$ . La température de transformation reste ensuite pratiquement constante de 81 à 89 p. 100.

Entre 71 p. 100 et 80 p. 100, la transformation vitreuse présente la curieuse particularité de se dédoubler lorsque la solution a séjourné plusieurs jours à  $-78^{\circ}$ , avant d'être portée à  $-180^{\circ}$ . Les courbes d'échauffement montrent dans ce cas deux accidents successifs : l'un correspond à la température de transformation du verre trempé directement à partir de la température ordinaire ( $-93^{\circ}$  pour  $C = 78$  p. 100) et le deuxième est à une température nettement supérieure ( $-80^{\circ}$ ).



TABLEAU I. — *Système eau-acide sélénique.*

Branche de glace : concentrations de 0 à 50 p. 100.

Traitement	Concentration $\text{H}_2\text{SeO}_4$	Eutexie	Fin de fusion	Dernière phase solide
Echauffement ininterrompu	3,0 p. 100 7,23 » 20,4 »	— 88° — 87°5	— 1°5 — 2° — 9°75	Glace » »
Séjour de 12 h à — 78°	35,6 » 40,5 »		— 27°50 — 42°0	» »
Séjour de 15 h à — 110°	45,9 » 46,2 » 47,8 »	— 83°5 — 83°8 — 83°4	— 65°5 — 71°0 — 75°3	» » »
Séjour de 12 h à — 92°	47,8 »	— 83°4	— 76°3	»
Séjour de 15 h à — 95°	50,0 »	— 83°0	— 79°0	Hydrate

TABLEAU II. — *Système eau-acide sélénique.*De 47 p. 100 à 70 p. 100 : hexahydrate et tétrahydrate de  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ .

Traitement	Compo- sition p. 100	Phénomène invariant		Fin de fusion	Dernière phase solide
		Eutexie			
12 h à — 92°	47,8	— 83°4		— 76°3	Hexahydrate
12 h à — 92°	51,8	— 83°2		— 75°5	»
12 h à — 92°	52,0	— 83°4		— 80°0	»
12 h à — 95°	53,2	— 82°9		— 71°75	»
			Transition		
15 h à — 80°	54,3	— 83°5	— 68°5	— 68°5	»
+ 2 h à — 92°	54,7	— 83°25	— 68°5	— 66°0	Tétrahydrate
10 h à — 90°	55,5	— 83°5	— 68°5	— 64°0	»
10 h à — 78°					
+ 5 h à — 95°	55,5	— 88°0		— 64°2	»
8 h à — 105°	56,0	— 88°	— 83°1		
8 h à — 105°	56,0	— 88° et — 83°	— 68°2	— 63°5	»
10 h à — 80°	56,8	— 82°75			
+ 2 h à — 100°	56,8	— 83°	— 68°0	— 62°0	
10 h à — 90°	57,65	— 83°1	— 67°75		
12 h à — 120°	59,0			— 57°5	»
24 h à — 78°					
+ 10 h à — 105°	61,5	— 88°		— 54°5	
12 h à — 60°					
+ 12 h à — 90°	62,4	— 88° et — 82°5		— 53°75	»
3 j. à — 80°	63,0		— 70°	— 53°25	
3 j. à — 80°	63,6			— 52°5	
12 h à — 78°	65,9			— 51°8	»

La température qui figure dans la colonne I correspond à celle du thermostat. L'échauffement, très lent sur la fin, est réalisé en plaçant le bloc, auparavant refroidi à — 180°, dans le thermostat.

TABLEAU III

N°	Composition $\text{H}_2\text{SeO}_4$ p. 100	Phénomène invariant		Température de fin de fusion
		Température	Phases solides	
1	70,7 p. 100	— 58°5	Mono-tétrah.	— 53°5
2	71,0 »	— 58°5	Mono-tétrah.	
3	71,0 »	— 54°0	Di-tétrah.	— 42°5
4	72,2 »	— 58°5	Mono-tétrah.	
5	73,2 »	— 60°0	Mono-tétrah.	
6	73,5 »	— 55°	Di-tétrah.	— 31°0
7	73,5 »			— 29°0
8	75,4 »	— 58°	Mono-tétrah.	— 46°25
9	75,4 »			— 27°
10	78,7 »	— 54°	Di-tétrah.	— 24°

TABLEAU IV

*Importance du phénomène de transition évaluée d'après l'aire LMN  
mesurée en degrés  $\times$  minutes.*

Composition des solutions en $\text{H}_2\text{SeO}_4$	Aire LMN
54,3 p. 100	0
56,0 »	31
56,8 »	70
57,65 »	146
57,8 »	155
58,0 »	150
59,0 »	115
61,1 »	64
62,4 »	35
63,0 »	28

## CHAPITRE VII

## Le système binaire eau-anhydride chromique.

Le système eau-anhydride chromique a été étudié par de nombreux auteurs entre 1900 et 1913. Pour les températures d'équilibre glace-solution, Kremann <sup>(29)</sup>, Buchner et Prins <sup>(30)</sup> ont donné des résultats qui permettent de tracer la branche de glace jusqu'à — 70° et 55 p. 100.

<sup>(29)</sup> KREMANN, *Wien. Akad. Ber.*, 1911, 120, 339.

<sup>(30)</sup> BUCHNER et PRINS, *Z. Physik. Chem.*, 1913, 81, 113.

Les mesures de solubilité de Koppel et Blumenthal <sup>(31)</sup> et quelques déterminations que j'ai faites entre 0° et 80° donnent avec précision la courbe des équilibres entre la solution et l'anhydride chromique au-delà de 61,5 p. 100 et — 20°. Au-dessous de 0°, la courbe de solubilité plonge presque verticalement, ce qui conduit à l'extrapoler sans difficulté. Buchner et Prins, qui ont travaillé en dernier lieu sur ce binaire, arrivent à la conclusion suivante :

« Le système  $\text{H}_2\text{O} - \text{CrO}_3$  ne révèle aucun indice de combinaison des constituants, il ne présente qu'un eutectique présumé par extrapolation à la basse température de — 155° et pour la composition  $c = 60,5$  p. 100. »

J'ai repris l'étude par analyse thermique de ce binaire, dans le but d'obtenir l'eutectique glace-anhydride chromique présumé par Buchner et Prins et la cristallisation éventuelle d'hydrates de l'anhydride chromique.

Un mélange de composition connue est refroidi, en agitant aussi longtemps que la viscosité le permet, puis maintenu à — 190° pendant 24 ou 48 heures. L'analyse thermique est ensuite conduite à vitesse constante, à partir de — 180°. Quelles que soient la composition du mélange et la durée du séjour à — 190°, les courbes d'échauffement présentent un phénomène endothermique typique. Pour les solutions hypoeutectiques, l'accident finit à — 110°. Pour les solutions hyper-eutectiques, il finit à — 100°. Dans tous les cas, le phénomène se manifeste par un point d'inflexion peu visible sur les courbes d'analyse thermique directe. Dans les meilleures conditions, la courbe a la forme représentée sur la figure 7. C'est pour étudier plus commodément ce phénomène que j'ai associé pour la première fois l'analyse thermique différentielle à la courbe d'analyse thermique directe. Aussi la température du phénomène est définie par la courbe différentielle  $\Delta T = \Phi(x)$  et l'importance de l'effet thermique par la mesure de  $\Delta T_M$ .

Les courbes obtenues avec les mélanges contenant moins de 57 p. 100 de  $\text{CrO}_3$  montrent deux accidents thermiques. Le premier est le point d'inflexion à — 110° toujours situé entre les mêmes températures ; le second est un point anguleux, placé à une température variable avec la composition du mélange et qui marque la fin de fusion de la glace. Nettement accusé pour les solutions diluées, il devient de plus en plus difficile à percevoir lorsque la concentration se rapproche de 57 p. 100. La différence de température  $\Delta T$ , nulle entre — 180° et — 120°, augmente à partir de — 120° et atteint une valeur maximum stationnaire vers — 108°. De sorte que la température du phénomène thermique, définie par l'intersection des tangentes à la courbe  $\Delta T$  est — 110°.

Avec les compositions comprises entre 57 p. 100 et 60 p. 100, on note

(31) KOPPEL et BLUMENTHAL, *Z. anorg. Chem.*, 1907, **53**, 228.

encore l'apparition du premier phénomène à  $-120^{\circ}$ ; mais la fin se relève régulièrement lorsqu'on se rapproche de 60 p. 100, la température du phénomène passant ainsi de  $-110^{\circ}$  à  $-100^{\circ}$ .

Au-delà de 60 p. 100, l'accident ne débute qu'à  $-110^{\circ}$  pour se terminer vers  $-100^{\circ}$ . Le maximum de l'effet thermique se place vers

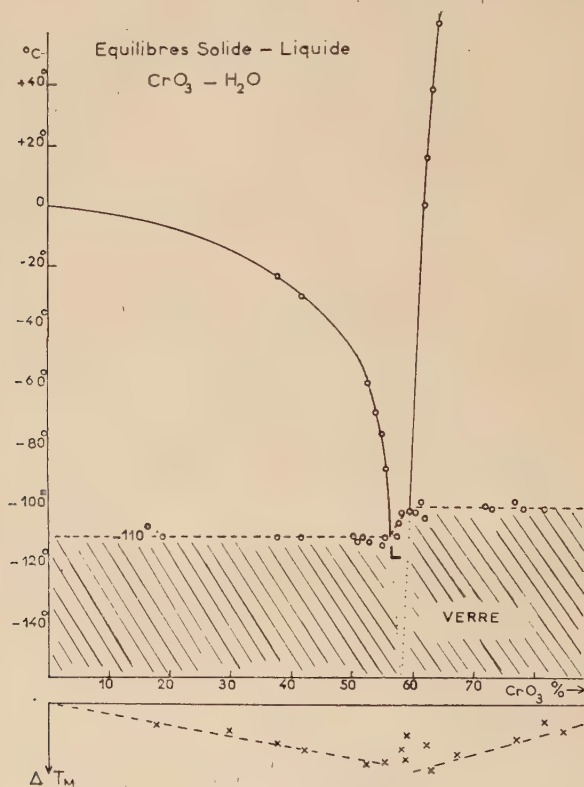


Fig. 22. — Équilibres solide-liquide  $\text{CrO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ .

62 p. 100, il diminue progressivement lorsque la teneur en  $\text{CrO}_3$  du mélange augmente et le phénomène disparaît aux environs de 97 p. 100.

L'ensemble de ces résultats est porté sur la figure 22. Le « liquidus » rassemble aussi les résultats obtenus par les auteurs qui ont étudié le système précédemment. En bas de la figure, on trouve le diagramme des effets thermiques. Dans une note <sup>(32)</sup> que j'ai fait paraître en 1951, ces résultats ont été interprétés de la façon suivante :

<sup>(32)</sup> VUILLARD, *C. R. Acad.*, 1951, **232**, 2212.

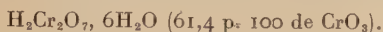
Le phénomène endothermique qui se produit à température constante pour les mélanges hypo-eutectiques est une eutexie.

Point d'eutexie :  $T_e = -110^\circ$       $c = 57$  p. 100.

Le phénomène à température constante qui se manifeste dans les mélanges hyper-eutectiques est une transition.

Point de transition :  $T_t = -100^\circ$       $c = 60$  p. 100.

En considérant que l'effet thermique maximum a lieu vers 62 p. 100, j'ai attribué la transition à la décomposition péritectique d'un hydrate de formule :



Mais avec l'expérience des autres systèmes binaires contenant l'eau, je suis amené maintenant à reconnaître dans le point d'inflexion des courbes d'échauffement, la manifestation de la transformation vitreuse. La forme de l'accident présenté par les courbes d'analyse thermique directe et par les courbes différentielles des solutions chromiques est parfaitement analogue à celle des accidents de transformation vitreuse des solutions sulfuriques, ou encore des mélanges eau-potasse. D'autre part, aucun phénomène de cristallisation en cours d'échauffement n'est apparu. L'accident thermique rencontré à  $-110^\circ$  pour toutes les concentrations comprises entre 0 et 57 p. 100, n'est donc pas dû à l'existence d'un eutectique. *Il s'agit de la transformation vitreuse.* Le graphique de l'effet thermique, obtenu en portant en ordonnées  $\Delta T_m$ , montre un maximum à l'abscisse du point L, qui est l'intersection du prolongement de la branche de glace avec la température invariante  $-110^\circ$ . L'explication est celle qui a déjà été donnée dans les cas semblables : le réseau de la glace se forme toujours au cours du refroidissement, de sorte que le liquide résiduaire a une composition approximativement constante (ici 57 p. 100). Ce liquide a une température de transformation vitreuse déterminée :  $T_g = -110^\circ$ . Quand la dilution augmente, la quantité de liquide résiduaire diminue et l'effet thermique de transformation lui est proportionnel, donc  $\Delta T_m$  diminue régulièrement avec la concentration à partir de 57 p. 100.

Dans les mélanges contenant plus de 60 p. 100 de  $\text{CrO}_3$ , le liquide qui prend la forme vitreuse a toujours la même composition (60 p. 100) définie par l'intersection de la courbe de solubilité avec la température de transformation  $T_g = -100^\circ$ . La phase solide anhydride chromique ne joue aucun rôle. L'importance de l'effet thermique du phénomène de  $-100^\circ$  diminue donc lorsque la concentration augmente à partir de 61 p. 100 jusqu'à s'annuler au voisinage de 100 p. 100.

Entre 57 p. 100 et 61 p. 100, la température de transformation augmente de  $T_g = -110^\circ$  à  $T_g = -100^\circ$  décrivant un petit arc de courbe



comme on peut en voir sur les diagrammes  $T_g = f(c)$  des autres systèmes binaires.

Dans l'étude de la cristallisation, j'ai admis l'existence d'un *domaine de cristallisation* situé au-dessus de la température de transformation  $T_g$  et au-dessous de la température de fusion du mélange considéré. Avec le binaire  $H_2O - CrO_3$ , on rencontre un cas inattendu : la température de fusion présumée (des mélanges de composition comprise entre 57 p. 100 et 61 p. 100) est inférieure à  $T_g$ . Il semble bien que pour de tels mélanges, la cristallisation spontanée ne puisse jamais être observée. L'eutexie glace-anhydride chromique se trouve en plein domaine du verre, ce qui exclut sa formation du moins dans un délai de temps à l'échelle humaine.

TABLEAU V

*Système  $H_2O - CrO_3$ . Analyse thermique.*

Composition en $CrO_3$ p. 100	$T_g$ Analyse thermique différentielle	Fin de fusion. Analyse thermique
17,5 p. 100	— 110°	— 6°1
38,0 »	— 110°	— 24°0
42,1 »	— 110°	— 30°2
52,7 »	— 109°	
52,7 »	— 111°	— 58°9
54,2 »	— 110°	— 68°7
55,07 »	— 111°	— 76°0
55,5 »	— 112°	— 81°4
55,8 »	— 110°	— 87°5
57,73 »	— 110° et — 104°	
58,0 »	— 105°	
58,8 »	— 103° et — 101°5	
59,07 »	— 103°	
60,2 »	— 101°	
61,0 »	— 101°	
61,5 »	— 98°	
62,5 »	— 103°	
62,7 »	— 100°	
63,0 »	— 100°	
66,0 »	— 100°	
73,0 »	— 99°	
73,6 »	— 100°	
77,0 »	— 97°	
78,2 »	— 100°	
82 »	— 100°	
91 »	— 96°	
93 »	— 100°	
95,5 »	— 98°	

TABLEAU VI

*Système  $\text{H}_2\text{O} - \text{CrO}_3$ . Solubilité.*

Température d'équilibre	Solubilité $\text{CrO}_3$ p. 100
+ 88°5	67,1 p. 100
+ 38°0	63,8 »
+ 15°3	62,5 »
0°	62,16 »

## CHAPITRE VIII

**Le système binaire eau-acide chlorhydrique.**

La courbe des points de congélation du système  $\text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$  a déjà été tracée en 1893 par Pickering<sup>(33)</sup>. Cet auteur a travaillé entre les compositions pondérales 0 et 50 p. 100 ; cette dernière composition est à peu près celle du dihydrate :  $\text{HCl}, 2\text{H}_2\text{O}$  que l'on obtient facilement à l'état cristallisé. Dans cet intervalle, Pickering montre l'existence d'une combinaison à fusion congruente, le trihydrate :  $\text{HCl}, 3\text{H}_2\text{O}$  ( $F = -24^{\circ}0$ ). Ce travail, par ailleurs très détaillé, comporte cependant une lacune entre les compositions 23 p. 100 et 28 p. 100, région où la cristallisation présente, selon l'auteur, « les plus grandes difficultés ». En prolongeant la branche de liquidus du trihydrate et celle de la glace, on les voit se couper vers  $-85^{\circ}$  et 24,5 p. 100 ; c'est ainsi que Pickering détermine l'eutectique glace-trihydrate.

Les auteurs qui ont repris l'étude de ce binaire se réfèrent aux résultats précédents. Toutefois, Kogan et Nikolaev<sup>(34)</sup> observent un palier de température à  $-70^{\circ}5$  ; ils admettent qu'il s'agit simplement de l'eutexie que Pickering n'a pu observer.

J'ai entrepris<sup>(35)</sup> l'étude de la partie du diagramme comprise entre 0 et 36 p. 100. Pour obtenir la cristallisation de ces mélanges, j'ai procédé par refroidissement préalable à  $-190^{\circ}$  et réchauffement sous le contrôle de l'analyse thermique. Le refroidissement rapide ( $50^{\circ}/\text{minute}$ )

(33) PICKERING, *Ber. deutsch. Chem. Gesell.*, 1893, **26**, B. 1, 277.

(34) A. G. KOGAN et NIKOLAEV, *Bull. Acad. U.R.S.S.*, série chim., 1937, 813.

(35) WUILLARD, *C. R. Acad.*, 1955, **241**, 1308.

produit, en général, une vitrification du mélange. Au cours du réchauffement, la transformation du verre se termine vers  $-139^{\circ}$  et la cristallisation se déclenche vers  $-125^{\circ}$ . Toutefois, dans la région voisine de 25 p. 100, la cristallisation s'accomplit toujours au cours du refroidissement dès qu'on atteint  $-92^{\circ}$ .

Les courbes d'analyse thermique tracées par échauffement ininter-

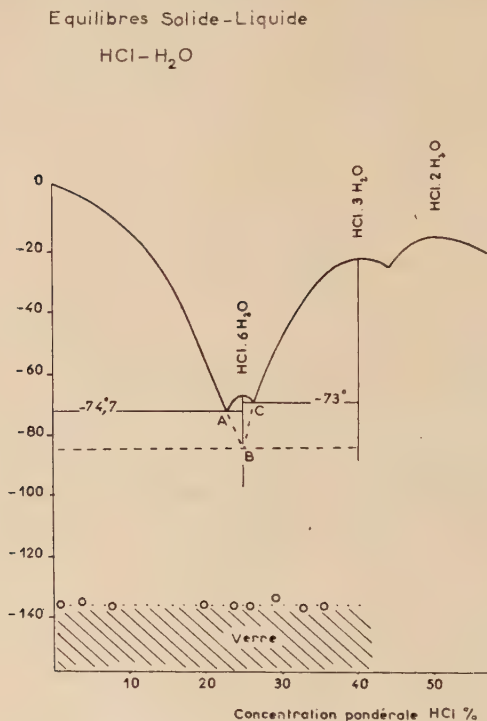


Fig. 23. — Équilibres solide-liquide  $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ .

rompu à partir de  $-180^{\circ}$ , mettent en évidence une cristallisation irrégulière où peuvent coexister des phases cristallines qui ne sont pas en équilibre. Pour obtenir un état d'équilibre stable, il est nécessaire de maintenir le mélange pendant 5 ou 6 heures entre  $-75^{\circ}$  et  $-80^{\circ}$  après le déclenchement de la cristallisation en cours d'échauffement.

L'ensemble des résultats obtenus est représenté par le diagramme d'équilibre du système  $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$  (fig. 23).

Avec les mélanges de composition inférieure à 25,24 p. 100, les courbes d'analyse thermique présentent un palier d'eutexie à  $-74.07^{\circ}$ . La tem-

pérature de fin de fusion de la glace descend jusqu'au point d'eutexie A, déterminé par construction du graphique de Tammann et par l'intersection des courbes de liquidus. Le point d'eutexie A a pour coordonnées :

$$\text{HCl p. 100} = 23,0 \quad T_e = -74^{\circ}7 \pm 0^{\circ}2.$$

Pour les mélanges de composition supérieure à 25,24 p. 100, les courbes d'analyse thermique présentent un nouveau palier à la température de  $-73^{\circ}0$ . Le maximum de ce palier se situe au point d'eutexie C, qui a pour coordonnées :

$$\text{HCl p. 100} = 26,6 \quad T_e = -73^{\circ}0 \pm 0^{\circ}2.$$

Entre les points d'eutexie A et C, la courbe figurant les températures de fin de fusion présente un maximum qui correspond à un hydrate à fusion congruente. Les coordonnées du maximum se trouvent à  $-70^{\circ}0$  et à 25 p. 100. La formule de l'hydrate est donc :  $\text{HCl}, 6\text{H}_2\text{O}$  (25,24 p. 100). Cette combinaison est mise ici en évidence pour la première fois.

**Eutexie métastable.** — Dans le cas des solutions de concentration supérieure à 28 p. 100, il est possible d'obtenir la cristallisation de l'eutectique glace-trihydrate en refroidissant lentement la solution jusqu'à  $-90^{\circ}$ , après un séjour de 24 heures à  $-78^{\circ}$  (neige carbonique) destiné à faire cristalliser le trihydrate. Quelques courbes d'échauffement ont montré un palier à  $-87^{\circ}5$ . Ceci permet de déterminer les coordonnées du point d'eutexie métastable glace-trihydrate (point B de la figure 23).

$$(\text{point B}) : \text{HCl p. 100} = 24,8 \quad T_e = -87^{\circ}5.$$

**Transformation vitreuse des solutions chlorhydriques.** — Sur la figure 23 sont portées les transformations vitreuses des mélanges  $\text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$ . Dans tous les cas où la transformation a été observée, la température repérée a toujours la même valeur :  $T_g = -139^{\circ}$ . Le diagramme de transformation verre  $\rightarrow$  liquide ne comprend donc qu'un segment de droite, horizontal, dépassant le prolongement de la branche de glace pour atteindre les solutions concentrées.

L'effet thermique de transformation augmente avec la concentration entre 0 et 10 p. 100. Mais, au-delà de cette concentration, l'importance de l'effet thermique s'est montrée variable d'une expérience à l'autre et jamais supérieure à la valeur atteinte pour 10 p. 100. Dans la région voisine de 25 p. 100, la cristallisation de l'hexahydrate ne permet pas d'atteindre la vitrification, même partielle du mélange.

TABLEAU VII

Températures d'équilibre solide  $\rightleftharpoons$  liquide du système  $\text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$ .

Composition du mélange	Température d'eutexie	Température de fin de fusion	Phase solide
9,85 p. 100	— 74°80	— 15°5	Glace
18,2 »	— 74°75	— 47°0	»
18,8 »	— 74°70	— 50°8	»
22,15 »	— 75°	— 70°5	»
22,85 »	— 74°75	— 74°75	Eutectique
23,1 »	— 74°75	— 74°0	$\text{HCl}, 6\text{H}_2\text{O}$
23,9 »	— 75°	— 71°6	»
25,2 »	— 74°85	— 70°0	»
25,23 »	— 74°8	— 70°2	»
25,25 »	— 72°9	— 70°2	»
25,42 »	— 72°5	— 71°0	»
25,7 »	— 73°0	— 71°2	»
25,7 »	— 73°0	— 70°5	»
26,1 »	— 72°9	— 72°0	»
26,15 »	— 72°9	— 72°5	»
27,14 »	— 73°0	— 70°0	$\text{HCl}, 3\text{H}_2\text{O}$
28,1 »	— 72°8	— 62°5	»
28,6 »	— 73°	n. o.	»
29,2 »	— 72°5	— 55°5	»
29,3 »	— 72°6	— 55°0	»
29,4 »	— 72°7	— 54°5	»
33,0 »	— 73°0	— 38°5	»
35,3 »	— 73°0	— 31°0	»
35,5 »	— 73°0	— 30°5	»

## CHAPITRE IX

## Le système binaire eau-ammoniac.

Les points de congélation des solutions aqueuses d'ammoniac ont été étudiés depuis fort longtemps. Déjà en 1799, Fourcroy et Vauquelin <sup>(36)</sup> ont remarqué les difficultés de solidification de ces mélanges. Les équilibres liquide  $\rightleftharpoons$  solide du système dans son ensemble ont été étudiés par Postma <sup>(37)</sup>. Ces travaux mettent en évidence un demi-hydrate :  $2\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$  ( $F = -78^{\circ}8$ ) et un monohydrate :  $\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$  ( $F = -79^{\circ}0$ ) ainsi que les eutectiques  $2\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_3$  et  $\text{NH}_3,$

<sup>(36)</sup> FOURCROY et VAUQUELIN, *Ann. Chim.*, 1799, **29**, 286.

<sup>(37)</sup> POSTMA, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1920, **39**, 515.



$\text{H}_2\text{O} - 2\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Hildenbrand et Giauque <sup>(38)</sup> ont confirmé ces températures de fusion.

Un travail récent de Mironov <sup>(39)</sup> reproduit à peu près le même diagramme, mais les températures de fusion des hydrates sont décalées de  $+ 2^\circ$  environ. L'eutectique glace-monohydrate est assez vaguement indiqué par quelques accidents sur les courbes de fusion entre  $- 100^\circ$  et  $- 102^\circ$ . Ces accidents n'ont été observés qu'avec des concentrations supérieures à 34 p. 100.

Presque tous ces auteurs ont signalé des difficultés considérables de cristallisation entre les concentrations 28 p. 100 et 34 p. 100.

L'eutectique glace-monohydrate n'ayant jamais été nettement caractérisé, ni même les fins de fusion des mélanges compris entre les compositions pondérales 30 et 35 p. 100 de  $\text{NH}_3$ , il était important de reprendre l'étude du binaire avec la méthode expérimentale que j'avais mise au point précédemment.

### Formation des hydrates de l'ammoniac entre 0 et 50 p. 100.

Des solutions de composition pondérale en ammoniac comprise entre 0 et 52 p. 100 ont été soumises à l'analyse thermique par courbes d'échauffement. Les mélanges sont obtenus faisant arriver le gaz  $\text{NH}_3$  dans de l'eau distillée. La concentration atteint aisément 28 p. 100 par dissolution à la température ordinaire. En refroidissant le mélange pendant l'arrivée du gaz, on atteint 42 p. 100 vers  $0^\circ$  et 52 p. 100 vers  $- 15^\circ$ . Les solutions concentrées sont conservées dans un réfrigérateur à  $- 25^\circ$  pour éviter un détitrage entre les expériences. Les dosages sont faits par alcalimétrie.

Les courbes d'échauffement montrent que tous les mélanges de concentration inférieure à 42 p. 100 environ sont vitrifiés par un refroidissement dans l'azote liquide (au-delà de cette concentration, les solutions cristallisent inmanquablement au cours du refroidissement). Pour les mélanges vitrifiés, l'analyse thermique met en évidence le phénomène de *transformation vitreuse* vers  $T_g = - 145^\circ$ . Après la *transformation*, la courbe d'échauffement montre une recalescence, caractéristique de la cristallisation, vers  $- 115^\circ$ . L'importance de cette recalescence diminue lorsque la concentration approche de 28 p. 100 et devient de moins en moins perceptible au-delà de 30 p. 100. La cristallisation est donc rapide dans les solutions diluées. Elle demande des heures de séjour vers  $- 115^\circ$ , pour les concentrations comprises entre 31 p. 100 et 37 p. 100. Elle s'accélère à nouveau au-delà de cette concentration et devient quasi instantanée vers 41 p. 100.

<sup>(38)</sup> HILDENBRAND et GIAUQUE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 2811.

<sup>(39)</sup> MIRONOV, *Zh. Obshch. Khim.*, S.S.S.R., 1955, **25**, 1081.

La cristallisation déclenchée en cours d'échauffement, conduit toujours au même palier d'eutexie situé à la température  $-103^{\circ}3$  qui correspond à la fusion de l'eutectique glace- $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . L'ensemble des mesures montre que cette température d'invariance est bien constante entre 1 p. 100 et 48 p. 100 (pour  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  la composition est  $c = 48,57$  p. 100). La plupart des auteurs précédemment cités ont cherché à situer cet eutectique par extrapolation des branches de liquidus. Ils ont admis des températures d'eutexie allant de  $-120^{\circ}$  (Rupert) <sup>(40)</sup> à  $-100^{\circ}3$  (Postma) <sup>(37)</sup>. Cet auteur écrit, d'ailleurs, qu'il n'a pu observer la température d'eutexie, mais que la disparition des derniers cristaux, dans la région eutectique, a lieu à  $-100^{\circ}3$ .

*L'eutectique glace-monohydrate est un eutectique métastable.* En effet, l'analyse thermique montre que le palier d'invariance  $-103^{\circ}3$  est interrompu par la cristallisation d'une nouvelle espèce chimique. Cette recristallisation est très rapide dans les solutions diluées ( $c < 28$  p. 100). L'élévation de température conduit, en quelques secondes, à un deuxième palier, situé à  $-98^{\circ}$ . Quand le mélange, après cristallisation, est maintenu quelques heures à  $-100^{\circ}$ , les courbes d'analyse thermique reprises à partir de  $-180^{\circ}$ , ne montrent plus l'accident de  $-103^{\circ}3$ . Seul subsiste le palier de l'équilibre invariant stable à  $-98^{\circ}$  (ou à  $-98^{\circ}8$  suivant la composition de la solution). Une étude par courbes d'échauffement avec ou sans recuit à  $-100^{\circ}$  a permis <sup>(41)</sup> d'observer ou d'effacer à volonté le palier  $-103^{\circ}3$  dans tout l'intervalle de concentration compris entre 0 et 48 p. 100.

L'hydrate qui se forme à partir de l'eutexie glace-monohydrate permet l'édification d'un *eutectique stable*. Le nouveau palier d'eutexie est à  $-98^{\circ}8$ . Mais avec les solutions diluées, on trouve un palier d'invariance à  $-98^{\circ}0$ , dont le maximum d'amplitude se situe vers 32 p. 100. Il s'agit de la *transition* d'un nouvel hydrate de l'ammoniac. Cette *transition* peut être observée dans tout l'intervalle de concentration compris entre 0 et 33 p. 100. Au-delà et jusqu'à 48 p. 100, c'est le palier d'eutexie stable qui se manifeste à  $-98^{\circ}8$ . Ces deux paliers ne peuvent être confondus malgré leur proche voisinage. Ils sont reproductibles à  $\pm 0^{\circ}2$ .

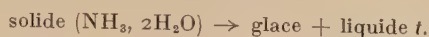
Au bas de la figure 24 est représenté le graphique de l'importance de l'effet thermique pour les deux paliers  $-98^{\circ}$  et  $-98^{\circ}8$ . Ces graphiques montrent que la composition de l'hydrate ainsi mis en évidence est comprise entre 31,5 p. 100 et 32,2 p. 100. La combinaison nouvelle a donc pour formule :  $\text{NH}_3$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$  (32,1 p. 100).

*La branche de glace est interrompue par un point de transition t.*

<sup>(40)</sup> RUPERT, J. *Amer. Chem. Soc.*, 1909, **31**, 866 et 1910, **32**, 748.

<sup>(41)</sup> ROLLET et VUILLARD, *C. R. Acad. Sci.*, 1956, **243**, 383

Il se produit la réaction péritectique :



Dans les expériences de cristallisation en cours d'échauffement à partir des mélanges vitrifiés, l'hydrate  $\text{NH}_3, 2\text{H}_2\text{O}$  ne s'est jamais formé directement, il a toujours fait son apparition par recristallisation dans le liquide eutectique du monohydrate.

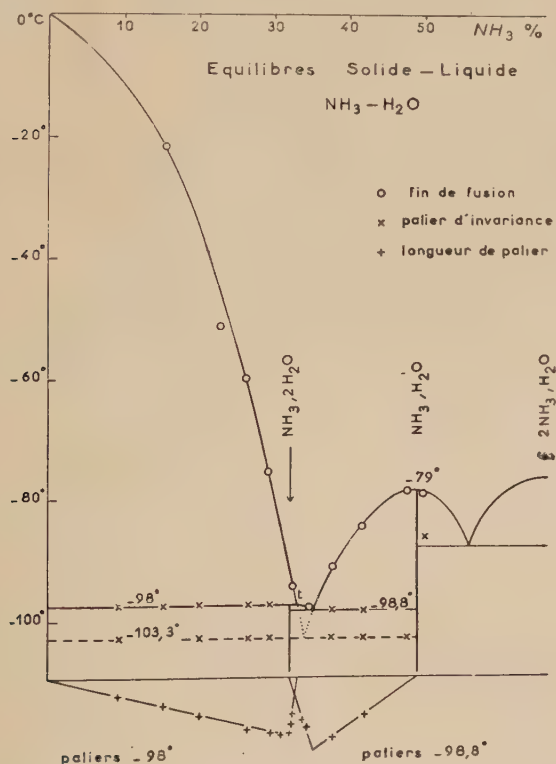


Fig. 24. — Équilibres solide-liquide  $\text{NH}_3$  —  $\text{H}_2\text{O}$ .

On trouvera sur la figure le diagramme des équilibres solide-liquide du binaire  $\text{NH}_3$  —  $\text{H}_2\text{O}$  entre 0 et 70 p. 100, avec les points déterminés au cours de ces expériences.

Les coordonnées des points remarquables sont les suivantes :

	Température — °C.	Composition pondérale	Phases solides
Transition (t) . . . . .	— 98°0	32,9 p. 100	Glace + di-hydrate
Eutectique stable . . . . .	— 98°8	35,3 p. 100	Di-hydrate + mono-hydrate
Eutectique métastable. . . .	— 103°3	33,9 p. 100	Glace + mono-hydrate
Fusion du mono-hydrate . .	— 79°0	48,57 p. 100	Mono-hydrate

### État vitreux des solutions aqueuses d'ammoniac.

Comme la plupart des solutions aqueuses étudiées au cours de ces recherches, les solutions ammoniacales dont les concentrations correspondent à la branche de glace ne cristallisent que partiellement au cours d'un refroidissement à basse température. Il se forme des cristaux de glace mais pas d'eutectique. Un refroidissement au-dessous de — 150° produit la formation d'un verre rigide et transparent. Au cours du réchauffement de l'analyse thermique, la transformation du verre en liquide se produit à une température  $T_g$  assez bien définie car l'accident thermique se produit dans un intervalle relativement étroit.

La température  $T_g$  reste constante entre les concentrations les plus faibles et 42 p. 100. Dans cet intervalle, l'importance de l'effet thermique s'accroît avec la concentration et passe par un maximum situé approximativement à l'abscisse du point L, intersection de la branche de glace extrapolée et de la température  $T_{g_L}$  limite = — 145°. Il s'agit donc de la température de transformation limite des solutions aqueuses diluées.

Pour les concentrations supérieures,  $T_g$  n'a pas pu être observée avec certitude. La cristallisation qui se déclenche au cours du refroidissement est généralement complète. J'ai pourtant observé quelques faibles « accidents thermiques » à des températures inférieures à — 150°. Il est possible que  $T_g$  descende vers des températures beaucoup plus basses et rejoigne la « transition » du demi-hydrate,  $2\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ , que Hildenbrand et Giaque<sup>(39)</sup> ont mis en évidence à — 220°.

La température de transformation observée  $T_g = -145^\circ$  est remar-

quablement basse. De tous les mélanges étudiés, ce sont les solutions aqueuses d'ammoniac qui reprennent leur mobilité, en cours d'échauffement, à la température la plus basse.

TABLEAU VIII

Système  $H_2O - NH_3$ .

Composition $NH_3$	$T_d$	Equilibre invariant		Fin de fusion
		Métastable	Stable	
9,8 p. 100	— 145°			
15,5 »	— 145°	— 103°3	— 98°	
19,9 »	— 145°	— 103°3	— 98°	
23,3 »	— 145°	— 103°3	— 98°4	— 52°5
26,2 »	— 145°	— 103°3	— 98°25	— 60°5
28,55 »	— 144°		— 98°	— 76°5
29,07 »	— 143°	— 103°3	— 98°2	— 77°0
31,76 »	— 145°		— 98°8	— 90°0
32,20 »	— 144°		— 98°8	— 95°4
33,82 »	— 145°		— 99°25	— 98°5
34,60 »	— 145°		— 99°2	— 98°8
36,20 »	— 144°			
37,44 »		— 103°5	— 98°8	— 92°0
41,6 »	— 143°	— 103°0	— 98°8	— 85°5
41,6 »		— 102°8	— 98°5	
47,6 »				— 79°5
49,7 »		— 86°5	— 86°5	— 79°7

## RÉSUMÉ ET CONCLUSION

L'étude des phénomènes de vitrification et de cristallisation des solutions aqueuses aux basses températures m'a conduit à la mise au point d'une technique d'analyse thermique différentielle par courbes d'échauffement. Le dispositif de chauffage assure, au mélange étudié, un flux thermique constant et l'association de la courbe différentielle à celle d'analyse thermique directe permet d'augmenter à volonté la sensibilité de la méthode.

La plupart des solutions aqueuses étudiées dans ce travail présentent des difficultés de cristallisation ; aussi le refroidissement à — 190° les amène, en général, à l'état vitreux. La technique d'analyse thermique



utilisée ici met nettement en évidence la transformation du verre. J'ai proposé une construction graphique qui permet une définition conventionnelle de la température de transformation,  $T_g$ , à partir de la courbe d'analyse thermique différentielle. Les résultats s'accordent bien avec les valeurs de  $T_g$  données par d'autres auteurs. Un diagramme de  $T_g$  en fonction de la concentration est donné à propos de l'étude de chaque système binaire.

Les systèmes étudiés montrent une température de transformation du verre qui varie avec la concentration, sauf dans le cas des solutions diluées, où  $T_g$  garde une valeur constante, caractéristique du soluté, allant pour les corps étudiés de  $-145^\circ$  ( $\text{NH}_3$ ) à  $-110^\circ$  ( $\text{CrO}_3$ ). J'ai interprété ce comportement des solutions diluées : la glace cristallise au cours du refroidissement et le liquide résiduaire aboutit à une composition à peu près constante qui dépend du soluté. C'est ce liquide résiduaire qui forme le verre.

J'ai pu observer qu'une solution préalablement vitrifiée puis réchauffée lentement cristallise spontanément à quelque  $20^\circ$  ou  $40^\circ$  au-dessus de  $T_g$  ; même s'il s'agit de solutions réputées incristallisables. Tout se passe comme si la vitrification avait introduit des germes de cristallisation.

Il y a donc, dans la vitrification préalable, une technique permettant d'obtenir la cristallisation des liquides à surfusion particulièrement tenace.

Lorsque les mélanges peuvent donner lieu à plusieurs équilibres liquide  $\rightleftharpoons$  solide, la cristallisation, après vitrification, conduit à l'équilibre stable ; tandis qu'un refroidissement arrêté à une température supérieure à  $T_g$  conduit plutôt à un équilibre métastable.

J'ai plus spécialement étudié les systèmes :

*eau-anhydride sulfurique,*

*eau-acide sélénique,*

*eau-anhydride chromique,*

*eau-acide chlorhydrique,*

*eau-ammoniac.*

Si on excepte le binaire eau-anhydride chromique, où l'eutectique glace-anhydride chromique ne peut se former parce qu'il est situé en plein domaine du verre, il m'a été possible d'obtenir la cristallisation de tous les mélanges étudiés.

Les équilibres invariants portés dans le tableau suivant ont pu être observés directement, ce qui n'avait pas été fait jusqu'à présent :

Binaire	Equilibre invariant	Phases solides	Température	Composition
H <sub>2</sub> O — H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	eutectique	glace	— 88° ± 0°5	50,3 p. 100
H <sub>2</sub> O — H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	métastable	+ tétrahydrate		
H <sub>2</sub> O — H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	eutectique	glace	— 83°4 ± 0°2	49,4 »
H <sub>2</sub> O — H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	stable	+ hexahydrate		
H <sub>2</sub> O — H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	transition	hexahydrate	— 68°5 ± 0°2	54,8 »
H <sub>2</sub> O — H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>		↔ tétrahydrate		
H <sub>2</sub> O — H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	eutectique	tétrahydrate	— 58°5 ± 0°2	74,1 »
H <sub>2</sub> O — H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	métastable	+ monohydrate		
H <sub>2</sub> O — H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	eutectique	tétrahydrate	— 54°5 ± 0°5	70,3 »
H <sub>2</sub> O — H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	stable	+ dihydrate		
H <sub>2</sub> O — H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	transition	dihydrate	— 24° ± 0°5	77,7 »
H <sub>2</sub> O — H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>		↔ monohydrate		
H <sub>2</sub> O — HCl	eutectique	glace	— 74°7 ± 0°2	23,0 »
H <sub>2</sub> O — HCl	stable	+ hexahydrate		
H <sub>2</sub> O — HCl	eutectique	hexahydrate	— 73°0 ± 0°2	26,6 »
H <sub>2</sub> O — HCl	stable	+ trihydrate		
H <sub>2</sub> O — HCl	eutectique	glace	— 87°5 ± 0°5	24,8 »
H <sub>2</sub> O — HCl	métastable	+ trihydrate		
H <sub>2</sub> O — NH <sub>3</sub>	transition	dihydrate	— 98° ± 0°2	32,9 »
H <sub>2</sub> O — NH <sub>3</sub>		↔ glace		
H <sub>2</sub> O — NH <sub>3</sub>	eutectique	dihydrate	— 98°8 ± 0°2	35,3 »
H <sub>2</sub> O — NH <sub>3</sub>	stable	+ monohydrate		
H <sub>2</sub> O — NH <sub>3</sub>	eutectique	glace	— 103°3 ± 0°2	33,9 »
H <sub>2</sub> O — NH <sub>3</sub>	métastable	+ monohydrate		

Des phases solides nouvelles ont été mises en évidence au cours de ce travail. Ce sont :

Un hexahydrate de l'acide sélénique . . . . .	H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub> , 6H <sub>2</sub> O
Un dihydrate de l'acide sélénique . . . . .	H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O
Un hexahydrate de l'acide chlorhydrique . . . . .	HCl, 6H <sub>2</sub> O
Un dihydrate de l'ammoniac . . . . .	NH <sub>3</sub> , 2H <sub>2</sub> O

De ces quatre espèces chimiques nouvelles, seul l'hexahydrate de l'acide chlorhydrique a une fusion congruente (— 70°). Les autres se décomposent avant de fondre. Le dihydrate de l'ammoniac se décompose à — 98°, en donnant de la glace et la solution de transition. Il y a là une particularité : c'est à ma connaissance, le seul hydrate dont la transition vienne interrompre la branche de glace sur le diagramme des équilibres liquide ↔ solide.

Enfin, dans le binaire eau-anhydride sulfurique, quelques points de détail ont pu être précisés. La composition de l'hexahydrate H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 6H<sub>2</sub>O, découvert par Hülsmann et Biltz et admis comme tel sans vérification, a pu être déterminée avec précision. Le trihydrate H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3H<sub>2</sub>O découvert par Gable, Betz et Maron représente assez exactement une limite de congruence.

*Laboratoire de Chimie Générale,  
Faculté des Sciences d'Alger.*

## LIVRES NOUVEAUX

---

**Médicaments de synthèse**, par H. P. KAUFMANN, traduit de l'allemand et annoté par Ph. F. WINTERNITZ. Préface de Max MOUSSERON. 1 vol. de VIII-854 pages, 16 × 25, avec 26 figures et tableaux hors texte. Prix : 11 500 fr. (Masson et Cie, 120, B1 Saint-Germain, Paris, VI<sup>e</sup>).

Par son incessante contribution à la découverte et au développement de nombreux chapitres de la Chimie pharmaceutique moderne le Professeur H. P. Kaufmann est une des personnalités scientifiques les plus qualifiées pour la présentation d'une œuvre d'ensemble sur la synthèse des médicaments.

Primitivement destiné à recueillir l'enseignement de l'auteur à l'Université de Munster durant près de trois décades, cet ouvrage en cours de rédaction est allé s'amplifiant et s'approfondissant dans de telles proportions que sa forme définitive présente un vaste ensemble des connaissances actuelles sur les médicaments de synthèse, les vitamines, les hormones et les antibiotiques les plus récents.

L'examen de la table des matières fait ressortir la disposition originale du livre, s'inspirant d'abord de l'activité biologique pour suivre ensuite une classification chimique à l'intérieur des grands chapitres. Ces derniers s'ouvrent d'ailleurs par un rappel anatomique et physiologique aussi concis que précis, très utile à toutes les catégories de lecteurs.

Cette présentation permet ainsi à l'ouvrage d'être consulté non seulement par le pharmacien et le chimiste, étudiant ou chercheur, mais encore par le médecin qui désire s'orienter dans l'arsenal thérapeutique moderne et trouver des renseignements biologiques et chimiques sur les médicaments employés par lui dans la pratique journalière.

En plus de 850 pages, le Professeur Kaufmann parcourt avec un soin particulier tous les domaines de la chimiothérapie par médicaments synthétiques. Donnant une bibliographie, mise à jour jusqu'en 1953, il étudie les relations entre activité physiologique et structure chimique, les indications et contre-indications médicales et, enfin, les grandes lignes de synthèses chimiques.

La collaboration étroite de l'auteur avec les plus importants savants de l'industrie pharmaceutique allemande lui permet de donner des renseignements extrêmement précieux sur une grande variété de pro-

duits, dont la publication est souvent décrite uniquement dans de nombreux brevets.

Il est à remarquer qu'à l'usage du monde scientifique français il a été indiqué pour chaque médicament, le nom correspondant dans la pratique pharmaceutique française.

Enfin, il faut souligner le rôle du traducteur qui apparaît comme exceptionnel en raison non seulement de la qualité de la traduction, mais encore des nombreuses additions qui ont permis à l'ouvrage de faire état des données les plus récentes (1956) ne figurant pas dans l'édition de langue allemande.

A. W.

**pH Measurements : Their theory and practice**, par Victor GOLD, 125 pages, Methuen, Ed., Londres, 1956.

Les livres traitant de la notion du  $pH$  sont très nombreux mais celui-ci s'adresse spécialement à tous ceux qui, sans connaissances approfondies de cette question, utilisent cependant les mesures de  $pH$ , que ce soit en agriculture, biologie, médecine, sciences physiques, etc.

L'auteur se propose, d'une part, de définir de la façon la plus accessible ce qu'il faut entendre par  $pH$  et, d'autre part, de donner une vue détaillée d'ensemble sur les différentes méthodes expérimentales permettant de mesurer le  $pH$ , tant en milieu aqueux que non aqueux.

A la fin de chaque chapitre, une bibliographie groupant les meilleurs livres ou articles parus sur les sujets traités permet au lecteur, s'il le désire, d'approfondir ces questions.

J. CURCHOD.

---

*Le Gérant : G. MASSON.*

---

DÉPÔT LÉGAL : 1957, 2<sup>e</sup> TRIMESTRE, N<sup>o</sup> D'ORDRE 2626, MASSON ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS, PARIS  
IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N<sup>o</sup> 3575. — 6-1957.

# MICROCALORIMÉTRIE

APPLICATIONS PHYSICO-CHIMIQUES ET BIOLOGIQUES

par

**E. CALVET**

Professeur à la Faculté  
des Sciences de Marseille

**H. PRAT**

Professeur à l'Université  
de Montréal

Préface du Professeur **F. D. ROSSINI**

Président de la Commission de Thermodynamique Chimique  
Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée  
Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, U.S.A.

## I. Appareils et méthodes, par Edouard Calvet

Introduction. — Les effets thermo-électriques. — Application des phénomènes thermo-électriques à la mesure des flux de chaleur. — Description d'un « élément microcalorimétrique » à compensation par effets Peltier et Joule. Construction et montage des piles thermo-électriques. — Nécessité d'un montage différentiel. — Théorie et emploi de l'appareil. — Le déséquilibre thermique. — Détermination expérimentale des constantes d'un microcalorimètre. — La méthode balistique pour les mesures de quantités de chaleur de courte durée. — Recherche du maximum de sensibilité de l'appareil. — La fidélité de l'appareil. — La précision des mesures microcalorimétriques. — Installation d'un microcalorimètre.

Conclusion de la première partie.

## II. Applications physico-chimiques, par Edouard Calvet

Introduction. — Mesures physiques. La mesure des chaleurs spécifiques vraies et des diffusivités thermiques. — Mesures des chaleurs de dissolution, de dilution, de mélange et de gélatinisation. — Les mesures thermo-chimiques. Généralités. — Enthalpies d'estérification et d'hydrolyse. — Applications de la microcalorimétrie à l'étude de diverses propriétés de l'alumine et de l'aluminate de sodium, par E. Calvet et H. Thibon. — Recherches concernant la chimie des ciments, par E. Calvet, P. Longuet et H. Lafuma. — La thermocinétique et la thermogravimétrie de l'adsorption. — Adsorption des solvants par les corps solubles. — Effets thermiques dus à l'adsorption précédant la dissolution. — Adsorption des solvants et gélatinisants par les substances macro-moléculaires.

Conclusion générale de la deuxième partie.

## III. Applications biologiques, par Henri Prat

Introduction. — Végétaux. — Micro-organismes et cultures de tissus. — Invertébrés. — Vertébrés. — Vue d'ensemble sur la thermobiologie.

Conclusion générale. — Bibliographie. — Index alphabétique des noms d'Auteurs. — Index alphabétique des matières.

Un volume de 396 pages, avec 168 figures,

XI tableaux . . . . .

Broché : 4.500 fr.  
Cartonné toile : 5.200 fr.



# CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ALLOOCIMÈNE (\*)

Par YVONNE CHRÉTIEN-BESSIÈRE

## SOMMAIRE

### INTRODUCTION.

*Chapitre premier.* — Pyrolyse de l' $\alpha$ -pinène.

*Chapitre II* (1<sup>re</sup> partie). — Action de l'acide perbenzoïque sur l'alloocimène.

Partie expérimentale.

*Chapitre II* (2<sup>e</sup> partie). — Synthèse du diméthyl-3-7 octane diol-2-3.

Synthèse de la diméthyl-3-7 octanone-2.

Partie expérimentale.

*Chapitre III.* — Structure du dérivé maléique de l'alloocimène.

Hydrogénation et hydrolyse alcaline du dérivé maléique.

Hydrolyse acide du dérivé maléique.

Partie expérimentale.

*Chapitre IV.* — Bromuration du dérivé maléique de l'alloocimène.

Action d'un équivalent de NBS.

Etude du produit débromhydraté.

Action de deux équivalents de NBS.

Débromhydratation.

Action de deux atomes de brome.

Partie expérimentale.

---

(\*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques et soutenue le 20 juin 1957.

*Chapitre V. — Aromatisation du cycle du dérivé maléique.*

Aromatisation selon la méthode de W. J. Bailey.

Action du soufre.

Action du charbon palladié.

Partie expérimentale.

*Chapitre VI. — Synthèses diéniques à partir de l'alloocimène.*

Action de l'acide fumarique.

Action de l'acétylène dicarboxylate de méthyle.

Action de l'acrylamide.

Formation de l'imide du dérivé maléique de l'alloocimène.

Partie expérimentale.

## CONCLUSION.

Tableau des fréquences obtenues dans les spectres I.-R.

## INTRODUCTION

L'alloocimène est un des terpènes obtenus dans l'isomérisation de l' $\alpha$ -pinène sous l'action de la chaleur. Cette action a été étudiée de façon qualitative depuis très longtemps : Berthelot (1853) <sup>(1)</sup>, Riban (1875) <sup>(2)</sup>, Wallach (1885) <sup>(3)</sup>, Smith (1927) <sup>(4)</sup>, Conant et Carlson (1929) <sup>(5)</sup>, Thurber et Johnson (1930) <sup>(6)</sup> chauffèrent de l'essence de térébenthine ou de l' $\alpha$ -pinène en tubes scellés aux environs de 200°-300° et constatèrent l'isomérisation (certains identifièrent le limonène) et la polymérisation du carbure. Adkins (1931) <sup>(7)</sup> marqua un grand progrès : il fit passer l' $\alpha$ -pinène à 300°-400° sur des oxydes de chrome et de cuivre, isola du dipentène et, avec un rendement de 31 à 37,5 p. 100, un carbure acyclique inconnu dont il détermina les constantes physiques. Fischer (1932) <sup>(8)</sup> reprit ce travail en modifiant légèrement le catalyseur (oxydes de cobalt et de thorium) et en confirma les résultats. Arbusov (1934) <sup>(9)</sup> réussit enfin à identifier ce carbure acyclique avec l'alloocimène découvert par Von Romburgh et étudié par Enklaar en 1907 et 1916 <sup>(10)</sup>; mais il ne détermina pas la structure des carbures monocycliques toujours présents dans cette pyrolyse.

(1) M. BERTHELOT, *Ann. Chim.*, 1853, **39**, 9.

(2) J. RIBAN, *Ann. Chim.*, 1875, **6**, 216.

(3) O. WALLACH, *Liebigs Ann.*, 1885, **227**, 277.

(4) D. F. SMITH, *J. Am. Chem. Soc.*, 1927, **49**, 43.

(5) JAMES B. CONANT et G. H. CARLSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 3465.

(6) F. H. THURBER et C. H. JOHNSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 786.

(7) H. ADKINS et R. CONNOR, *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 1091.

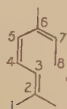
(8) F. FISCHER et H. KOCH, *Brennstoff Chem.*, 1932, **13**, 61.

(9) B. A. ARBUSOV, *Ber. Chem. Gesells.*, 1934, **67** B, 563.

(10) C. J. ENKLAAR, *Rec. Trav. chim. P.-B.*, 1907, **26**, 157 ; 1916, **36**, 215.

Ce n'est qu'en 1935, après les travaux de MM. Dupont et Dulou <sup>(11)</sup>, que l'isomérisation de l' $\alpha$ -pinène sous l'action de la chaleur fut bien connue : ils déterminèrent avec précision la structure des deux carbures monocycliques non encore identifiés qu'ils appelèrent  $\alpha$  et  $\beta$ -pyronènes. Les travaux suivants consistent essentiellement dans des modifications de mode opératoire : étude de l'influence du catalyseur, accroissement de la température et du débit, pyrolyse dite en phase liquide ou en phase vapeur. Ils établissent les conditions de meilleur rendement en alloocimène en étudiant systématiquement l'influence de la température et du débit.

Tel est le bref aperçu des travaux qui nous permettent maintenant de préparer facilement l'alloocimène. Ce carbure possède la formule chimique et les propriétés physiques suivantes :



$$\left\{ \begin{array}{l} E_{16} : 87^{\circ}-87^{\circ}5 \\ d_{21,5} : 0,819 \\ n_D^{21} : 1,5447 \end{array} \right.$$

La présence des trois doubles liaisons conjuguées rend son étude très intéressante. Le travail que nous allons exposer sera ainsi réparti :

*Chapitre premier.* — Etude de la pyrolyse de l' $\alpha$ -pinène en phase vapeur, d'après le brevet de A. L. Rummelsburg (1948) <sup>(12)</sup>.

*Chapitre II.* — Action de l'acide perbenzoïque sur l'alloocimène.

*Chapitre III.* — Structure du dérivé maléique de l'alloocimène. Hydrogénation et hydrolyse du dérivé maléique.

*Chapitre IV.* — Bromuration du dérivé maléique de l'alloocimène.

*Chapitre V.* — Aromatisation du cycle du dérivé maléique.

*Chapitre VI.* — Quelques synthèses diéniques à partir de l'alloocimène.

## CHAPITRE PREMIER

### Pyrolyse de l' $\alpha$ -pinène.

Nous avons essayé d'adapter au laboratoire la méthode de A. L. Rummelsburg <sup>(12)</sup>, qui s'est lui-même beaucoup inspiré des résultats de Goldblatt et Palkin <sup>(13)</sup>. Cette méthode est dite « en phase vapeur » car il y a préchauffage de l' $\alpha$ -pinène qui arrive à l'état vapeur dans le tube à pyrolyse, par opposition à la méthode dite « en phase liquide » <sup>(14)</sup>

<sup>(11)</sup> G. DUPONT et R. DULOU, *Comptes Rendus*, 1935, 201, 219.

<sup>(12)</sup> A. L. RUMMELSBURG, U. S. Pat., 2 407 937 du 17 septembre 1946.

<sup>(13)</sup> L. A. GOLDBLATT et S. PALKIN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, 63, 3517.

<sup>(14)</sup> T. R. SAVICH et L. A. GOLDBLATT, *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, 67, 2027.

dans laquelle on pompe le pinène liquide. Celui-ci est vaporisé dans le réacteur sans préchauffage.

*Adaptation de la méthode de Rummelsburg.* — Dans ces laboratoires, la pyrolyse de l' $\alpha$ -pinène n'avait été faite que selon la méthode dite « en phase liquide ». MM. Dupont, Dulou, Desreux et Picoux <sup>(15)</sup> opéraient dans un tube en cuivre (longueur, 1 m; diamètre, 25 mm), rempli de toile de cuivre et porté à 340°. L' $\alpha$ -pinène y arrivait à l'état liquide à raison de 100 g par heure (Rendement en alloocimène : 30 p. 100).

Il y a quelques années, dans un appareil analogue, E. Brons <sup>(16)</sup>

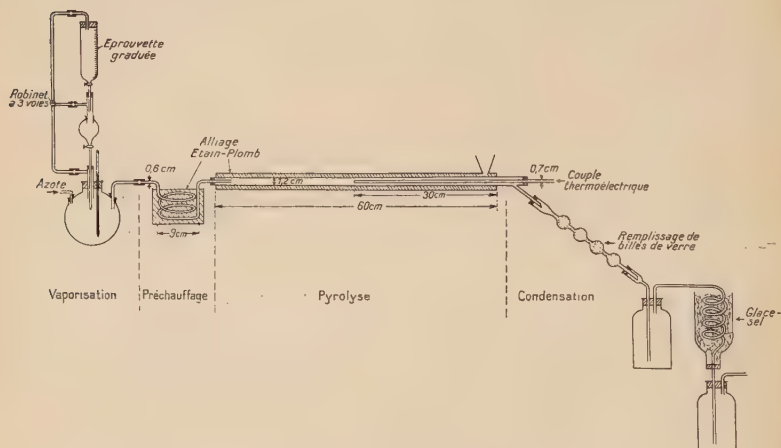


Fig. 1. — Pyrolyse de l' $\alpha$ -pinène en « phase vapeur ».

atteignit un rendement de 40 p. 100 en maintenant, sous une pression de 10 mm de mercure, un débit horaire de 400 cm<sup>3</sup> dans le tube porté à 380°-400°.

Le brevet de Rummelsburg n'étant pas très explicite, nous avons essayé de construire un appareil ayant à peu près les mêmes caractéristiques. L' $\alpha$ -pinène vaporisé est entraîné par un courant d'azote dans un préchauffeur. C'est une spirale en acier (diamètre intérieur du tube : 0,6 cm), de 20 cm<sup>3</sup> de volume, plongeant entièrement dans un bain métallique. Vient ensuite le tube à pyrolyse, en acier (longueur chauffée, 60 cm; diamètre, 1,2 cm), dans lequel est enfoncée sur une longueur de 30 cm une gaine pour le couple thermoélectrique. Son

<sup>(15)</sup> G. DUPONT, R. DULOU, V. DESREUX et R. PICOUX, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, **5**, 322.

<sup>(16)</sup> E. BRONS, *Communication*, Paris.

volume utile est de 56 cm<sup>3</sup>. Une jaquette métallique uniformise la température sur toute la longueur, le chauffage étant assuré par une rampe à gaz. Les gaz sont ensuite condensés.

*Résultats obtenus.* — Nous allons résumer nos résultats dans des tableaux. Chaque résultat est établi sur un ensemble de manipulations mettant en jeu des volumes d' $\alpha$ -pinène de 150 à 300 cm<sup>3</sup>. Les rendements en alloocimène sont calculés d'après la courbe représentant la variation des indices de réfraction des mélanges limonène-alloocimène (fig. 2), car la distillation n'a été effectuée qu'en réunissant tous les

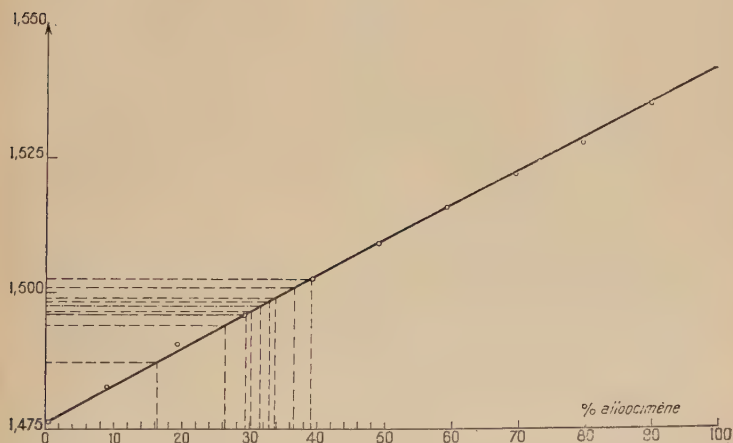


Fig. 2. — Indices de réfraction à 21° des mélanges limonène-alloocimène.

pyrolysats. Ce calcul du rendement est légitimé par le fait que l'indice du limonène est très peu modifié par les proportions présentes d' $\alpha$ -pinène non transformé, d' $\alpha$  et de  $\beta$ -pyronènes. Les indices de ces trois carbures étant de plus légèrement inférieurs ou égaux à celui du limonène, nous avons ainsi une limite inférieure du rendement. Les indices de réfraction des terpènes ( $n_D^{20}$ ) sont les suivants :  $\alpha$ -pinène, 1,4765 ;  $\alpha$ -pyronène, 1,4672 ;  $\beta$ -pyronène, 1,4780 ; limonène, 1,476 ; alloocimène, 1,5445.

La vaporisation de l' $\alpha$ -pinène se fait dans tous les cas à 135°-145° et le préchauffage à 305°-320°. Nous ne faisons varier que le débit et la température du four.



## TEMPÉRATURE CONSTANTE, DÉBIT VARIABLE

	Température	Débit (cm <sup>3</sup> par heure)	Indice	Rendement p. 100
I. . .	410°-420°	70	1,487	16,4
		100	1,4975	31,6
		600	1,496	29,6
II. . .	450°	660	1,501	36,6
		800	1,4965	30,2
		600	1,4985	33
III. . .	460°	800	1,5025	39
		900	1,4975	31,6
		800	1,5025	39
IV. . .	470°	900	1,496	29,6

## TEMPÉRATURE VARIABLE, DÉBIT CONSTANT

	Débit (cm <sup>3</sup> par heure)	Température	Indice	Rendement p. 100
V. . .	600	410°-420°	1,496	29,6
		460°	1,4985	33
		470°	1,499	33,8
VI. . .	800	450°	1,4965	30,2
		460°	1,5025	39
		470°	1,5025	39
VII. . .	900	460°	1,4975	31,6
		470°	1,496	29,6

Les rendements étant les mêmes avec la méthode dite « en phase liquide » et celle dite « en phase vapeur » <sup>(14)</sup>, comparons nos conditions optima avec celles indiquées par les différents auteurs.

- Goldblatt et Palkin : 375°, 260 g par heure (40 p. 100) <sup>(13)</sup>;
- Savich et Goldblatt : 473°, contact 0,5 sec (50 p. 100) <sup>(14)</sup>;
- Nikitin : 400°, contact 4 secondes (40-45 p. 100) <sup>(17)</sup>;
- Arbusov : 375°, 360 cm<sup>3</sup> par heure (40 p. 100) <sup>(18)</sup>;
- Rummelsburg : 465°, 6 litres par heure (43,5 p. 100) <sup>(12)</sup>;
- Brons : 400°, 400 cm<sup>3</sup> par heure (40 p. 100) <sup>(15)</sup>.

Nos conditions optima sont : 460°-470°, 800 cm<sup>3</sup> par heure. Si on constate des divergences dans ces conclusions, c'est sans doute qu'il faut considérer, comme l'a fait Rummelsburg, le temps de contact comme un facteur plus essentiel que le débit. Mais nous ne pousserons

<sup>(17)</sup> V. M. NIKITIN, *J. appl. Chem.*, 1946, **19**, 890.

<sup>(18)</sup> B. A. ARBUSOV, *Chem. Abstr.*, 1949, 7003.

pas plus loin l'étude de cette pyrolyse : notre but étant de savoir qu'avec une température et un débit élevés la pyrolyse de l' $\alpha$ -pinène donne de l'alloocimène avec un rendement acceptable (40 p. 100), et permet ainsi une préparation rapide et facile de ce carbure.

## CHAPITRE II

### Première partie.

#### Action de l'acide perbenzoïque sur l'alloocimène

L'action des peracides sur les doubles liaisons est très utilisée en chimie organique. Elle sert à détecter et à doser les doubles liaisons dans un produit de structure inconnue. Evidemment, il ne faut pas admettre les résultats de ce dosage sans le recouper avec les résultats d'autres essais (hydrogénation, ozonolyse, etc.), car cette méthode présente exceptions et anomalies. Nous allons exposer quelques conclusions très bien résumées dans la conférence faite par W. R. Wragg à la Société Chimique de France <sup>(19)</sup>.

En 1909, Prileschajew découvre la réaction normale de l'acide perbenzoïque sur une double liaison avec formation d'un  $\alpha$ -époxyde. D'après Swern (1947), l'atome d'oxygène du peracide étant électrophile, une double liaison substituée par des groupements nucléophiles réagira plus rapidement : le tétraméthyléthylène réagit infiniment plus vite que l'éthylène et les doubles liaisons du type  $R-CH=CH_2$  réagissent de façon relativement lente. Dans le cas de plusieurs doubles liaisons isolées, l'oxydation se fait préférentiellement suivant la règle de Swern (limonène). Dans le cas de doubles liaisons conjuguées, l'action est parfois normale (isoprène et acide peracétique; avec l'acide perbenzoïque, l'oxydation s'arrête à une double liaison).

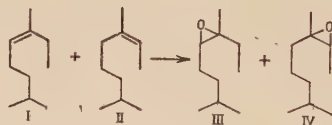
Mais assez souvent le résultat obtenu ne correspond pas aux normes précédentes : une double liaison peut manquer de réactivité ou bien, pour des raisons que nous ne pouvons pas exposer ici, une double liaison (spécialement du type  $RR'=CH=CH_2$ ) consomme plus d'un équivalent de peracide. Le peracide peut également être consommé par des fonctions autres que les doubles liaisons : des cétones sont transformées en esters, des  $\alpha$ -dicétones en anhydrides, etc. Enfin, la consommation de peracide étant normale, le produit final n'est pas l'époxyde attendu : on peut signaler en particulier l'addition directe du peracide sur la double liaison. Muskat et Herrman étudient en détail un des

---

<sup>(19)</sup> W. R. WRAGG, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, 911.

rares exemples connus de cette action : c'est l'addition de l'acide perbenzoïque sur le *cis*-phénylbutadiène ((<sup>19</sup>), réf. 65, p. 921). Cet exemple est particulièrement intéressant dans notre cas, comme nous le verrons par la suite.

Étudions d'abord l'action de l'acide perbenzoïque sur une double liaison isolée. En présence de nickel Raney, l'alloocimène fixe deux molécules d'hydrogène et donne le tétrahydromyrcène, mélange des carbures I et II (<sup>14</sup>). L'action de l'acide perbenzoïque donne les époxydes correspondants, III et IV ( $E_{28} : 90^\circ$ ) avec un rendement de 84 p. 100. Le dosage d'oxygène-oxirane, par l'acide chlorhydrique dans l'éther absolu (<sup>20</sup>), correspond à 84 p. 100 de la théorie. Les auteurs (<sup>21</sup>) qui ont fait l'époxyde du diméthyl-2-6 octène-6 ne mentionnent pas si le dosage selon la méthode de Nicolet et Poulter est exact à 100 p. 100.



Passons maintenant à l'étude de l'alloocimène. Y a-t-il réaction préférentielle de l'une des doubles liaisons trisubstituées et, d'autre part, la réaction est-elle normale? Nous effectuons la manipulation dans les conditions habituellement décrites, en observant les proportions nécessaires pour la réaction sur une seule double liaison. Le produit final est une huile jaune très épaisse. Un essai de distillation permet d'isoler : a) une partie liquide, contenant de l'alloocimène qui n'a pas réagi et un mélange d'alcool et de cétone en quantités à peu près équivalentes ; b) une fraction solide, de l'acide benzoïque. Celui-ci, étant données les conditions de la manipulation, provient sans aucun doute de la décomposition du produit de la réaction ; l'acide perbenzoïque se serait donc fixé sur une double liaison de l'alloocimène.

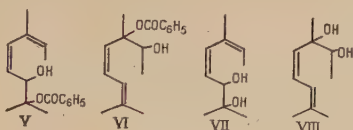
Un premier indice de la présence de la fonction alcool nous est donné par le test au réactif oxine-vanadium (<sup>22</sup>) qui est très nettement positif. D'autre part, l'indice d'oxygène-oxirane nul, les indices d'acétyle et de saponification positifs confirment l'hypothèse de l'addition. Il y a dans l'huile un produit possédant une fonction ester et une fonction alcool

(<sup>20</sup>) B. H. NICOLET et T. C. POULTER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 1186.

(<sup>21</sup>) S. NATELSON, S. P. GOTTFRIED et S. KORNBLAU, *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 1484.

(<sup>22</sup>) *Chimie analytique*, 1951, **33**, 308.

dosable par acétylation pyridinée donc secondaire. Les formules V et VI sont donc valables.

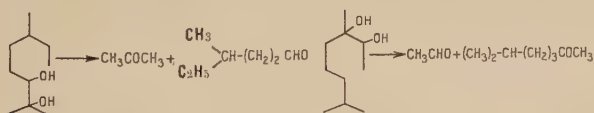


Dans la distillation, l'élimination de l'acide benzoïque prend un atome d'hydrogène à l'un ou l'autre des atomes de carbone voisins formant l'alcool et la cétone qui passent dans la fraction liquide.

Mais quelle double liaison a réagi ? Si la distillation est faite après la saponification du produit brut de la réaction, nous obtenons, outre l'alloocimène qui n'a pas réagi, une fraction assez visqueuse dont l'indice d'acétyle est celui du glycol VII ou VIII (la fonction alcool secondaire est seule dosable). Dans le ballon, il reste une fraction brune importante, sans doute constituée de polymères de l'alloocimène.

Le glycol est hydrogéné et l'indice d'acétyle du glycol saturé est égal à l'indice théorique. Le rendement en glycol saturé par rapport à l'alloocimène atteint quelquefois 20 à 30 p. 100 mais se situe en moyenne entre 15 et 20 p. 100 (sans mettre en jeu la quantité d'alloocimène récupérée).

La coupure de l' $\alpha$ -glycol saturé par le tétracétate de plomb doit nous permettre de choisir entre les deux formules proposées :



Or, dans les produits de coupure, nous identifions la méthyl-6 heptanone-2 grâce à ses dérivés cristallisés (semi-carbazone, dinitro-2-4-phénylhydrazone) comparés avec ceux d'un échantillon authentique de méthylheptanone. De plus, dans le produit de distillation, il reste des traces d'un aldéhyde qui donne un précipité avec le dimédon (F : 138°) mais en quantité trop faible pour permettre une analyse. Cependant, d'après le point de fusion, on peut affirmer qu'il s'agit du dérivé de l'acétaldéhyde. La formule adoptée pour le glycol saturé est donc celle du diméthyl-3-7 octane diol-2-3 (correspondant à VIII) et le monoester benzoïque du glycol qui se forme directement dans la réaction est VI.

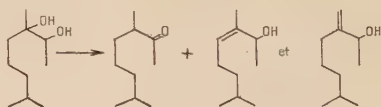
**Remarque.** — L'action de l'acide perbenzoïque sur l'alloocimène est très exothermique. Il se peut qu'au moment de la chute des gouttes de carbure dans la solution de peracide le dégagement de chaleur soit assez fort pour décomposer partiellement celui-ci; ceci expliquerait en

partie la présence d'alloocimène intact après la réaction. Nous essayons de limiter l'excès d'alloocimène en vérifiant constamment au cours de l'addition du carbure la présence de peracide.

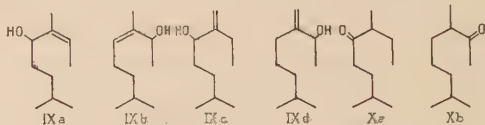
Malgré cela, il reste une certaine proportion de carbure qui n'a pas réagi, l'addition du peracide n'étant pas absolument immédiate. On peut faire une séparation par chromatographie sur alumine neutre. Nous préférons cependant la distillation après saponification qui est une méthode beaucoup plus rapide.

Il reste un point obscur : la quantité d'alloocimène entrant en réaction est toujours très inférieure à la quantité calculée par rapport à l'acide perbenzoïque (de l'ordre de 50 à 60 p. 100). Peut-être nous trouvons-nous dans un cas analogue à celui du diphenyl-1-1 éthylène, qui, en présence d'un excès de peracide, en consomme deux équivalents, le produit de cette réaction correspondant à une addition du peracide (<sup>19</sup>), réf. 26, 75, p. 919). Mais il est aussi simple et plausible de penser que l'acide perbenzoïque est consommé en quantité importante par une fraction de l'alloocimène qui s'oxyde et se polymérise.

**Déshydratation du diméthyl-3-7 octane diol-2-3.** — De même que la décomposition du monoester benzoïque du glycol par la distillation donne un mélange d'alcool et de cétone, la déshydratation du glycol saturé, par distillation sur acide oxalique ou sur iode, donne un mélange d'alcool et de cétone en quantités égales. La cétone est identifiée par sa dinitro-2-4 phénylhydrazone (F : 57°-58°) que l'on compare avec celle d'un échantillon de diméthyl-3-7 octanone-2 préparée par A. Duplessis-Kergomard (<sup>23</sup>).



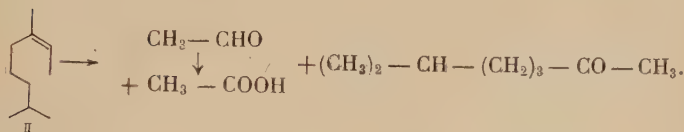
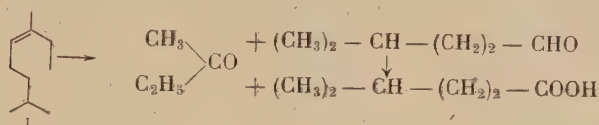
Nous sommes obligés de dire quelques mots au sujet de cette diméthyl-octanone. Kergomard traite le tétrahydromyrcène I + II (p. 308) par l'acétate mercurique et obtient, par saponification des esters, le mélange des quatre alcools IXa, b, c et d. Par hydrogénation puis oxydation il



(<sup>23</sup>) A. DUPLESSIS-KERGOMARD, *Thèse Paris*, 17 juin 1952, 8.



obtient les cétones *Xa* et *Xb*. Les proportions des cétones dans le mélange sont celles des carbures monoéthyléniques dans le tétrahydro-myrène. Nous étudions les carbures par ozonolyse :



Dans les fractions volatiles, nous identifions seulement l'acétaldéhyde (dérivé au dimédon,  $F : 138^\circ$  ; dinitro-2-4 phénylhydrazone,  $F : 165^\circ$ ) ; mais dans les recristallisations de la phénylhydrazone, nous ne pouvons pas identifier celle de la méthyléthylcétone.

— La fraction neutre et plus lourde distille et donne une dinitro-2-4 phénylhydrazone et une semi-carbazone identiques à celles de la méthylheptanone.

— La fraction acide distille également et a fort mauvaise odeur. L'ester *p*-bromophénacylique fond à  $70^\circ$  et son analyse est celle de l'ester de l'acide iso-hexoïque.

Le rapport d'acide et de cétone distillés est de 1 pour 2,5. Il apparaît ainsi que la forme *Xb* est la plus abondante dans le mélange. Les dérivés de *Xb* cristalliseront plus facilement. Nous obtenons ainsi la dinitro-2-4 phénylhydrazone qui fond à  $57^\circ$ . Ce point de fusion n'est pas modifié par mélange avec le dérivé de la cétone de déshydratation du glycol.

Mais nous n'avons obtenu qu'avec beaucoup de difficultés la semi-carbazone de la diméthyl-octanone de déshydratation. Après plusieurs recristallisations, nous n'avons pas dépassé  $70^\circ$  comme point de fusion (publié  $65^\circ$  <sup>(24)</sup>). Il doit rester une impureté, car ce point de fusion est très inférieur à ceux trouvés dans la littérature : Colonge,  $95^\circ$  <sup>(25)</sup> ; Naves,  $98^\circ$ - $99^\circ$  <sup>(26)</sup> ; Price et Meisel, par contre, n'ont obtenu qu'une huile <sup>(27)</sup>.

<sup>(24)</sup> G. DUPONT, R. DULOU et Y. CHRÉTIEN, *Comptes Rendus*, 1954, **238**, 1587.

<sup>(25)</sup> J. COLONGE et J. DREUX, *Comptes Rendus*, 1950, **230**, 1777.

<sup>(26)</sup> Y. R. NAVES, L. DESALBRES et P. ARDIZIO, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, 1768.

<sup>(27)</sup> C. C. PRICE et S. L. MEISEL, *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 1497.

## Partie expérimentale.

**Préparation de l'acide perbenzoïque.** — Méthode classique exposée par G. Braun dans *Synthèses Organiques* <sup>(28)</sup>, avec les modifications de Kolthoff, Lee et Mairs <sup>(29)</sup>. Rendement : 85 p. 100.

**Préparation de l'époxyde du tétrahydromyrcène,**  $C_{10}H_{20}O$ . — Après action de 15,2 g de peracide sur 14,6 g de tétrahydromyrcène deux jours à  $-5^{\circ}00$ , 84 p. 100 de la quantité théorique de peracide sont consommés.

Poids d'époxyde : 13,6 g. Rendement : 83,6 p. 100.

$E_{26}$  : 90°.  $E_{36}$  : 98°-100°.  $n^{19}$  : 1,425 <sup>(21)</sup>.

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 76,93 ; H, 12,70. — Calc. : C, 76,92 ; H, 12,82.

Indice d'oxygène-oxirane : 8,5 p. 100 (calc. : 10,25).

**Action de l'acide perbenzoïque sur l'alloocimène.** — Dans la solution de 22,3 g de peracide, faire tomber goutte à goutte à  $0^{\circ}$  16,9 g d'alloocimène (il ne reste plus de peracide après cette addition). Nous lavons plusieurs fois au bicarbonate de sodium et à l'eau. Produit obtenu : huile jaune. Indice d'acide : 28. Indice de saponification : 177 (calc. pour le monoester benzoïque du glycol, 204). Indice d'acétyl : 129 (calc. 219). Ces indices sont sujets à des variations importantes suivant les quantités d'alloocimène inattaquées ou polymérisées dans les manipulations.

Distillation après saponification alcoolique :

a) 5 g liquide, légèrement jaune (alloocimène et un peu de b).  $E_{10}$  : jusqu'à  $130^{\circ}$  ;  $n^{18}$  : 1,495.

b) 6 g produit visqueux jaune (glycol).  $E_{10}$  :  $130^{\circ}$ - $133^{\circ}$  ;  $n^{18}$  : 1,455. Indice d'acétyl : 350 (calc. 352) nombre de mg d'acide acétique consommés par gramme de produit.

Rendement en glycol : 29 p. 100 (supérieur à 40 p. 100 en tenant compte du carbure récupéré).

c) Résidu : 5 g.

**Hydrogénation du diméthyl-3-7 octadiène-4-6 diol-2-3 en diméthyl-3-7 octane diol-2-3,**  $C_{10}H_{22}O_2$ . — Hydrogénation dans l'acétate d'éthyle en présence de platine d'Adams.

Glycol saturé, incolore et visqueux,  $E_{10}$  :  $133^{\circ}$  ;  $n^{17}$  : 1,449. Indice d'acétyl : 353 (calc. 345).

<sup>(28)</sup> G. BRAUN, *Synthèses organiques*, vol. 1, 75.

<sup>(29)</sup> M. KOLTHOFF, T. S. LEE et M. A. MAIRS, *Chem. Abstr.*, 1947, 4960 ; *J. Polymer. Sci.*, 1947, 2, 199.

**Couure du diméthyl-3-7 octane diol 2-3 par le tétracétate de plomb.**

— 5,4 g de glycol sont traités par une solution de 13,75 g de tétracétate de plomb dans le mélange acide-anhydride acétique.

Produit obtenu : liquide incolore,  $E_{15}$  : 70°. Poids : 3 g (calc. 4 g de méthylheptanone).

Dérivés cristallisés : semi-carbazone, F : 154° (litt. 146° à 158°<sup>(21)</sup> (30)).

*Anal.* : Tr. p. 100 : N, 22,67. — Calc. pour  $C_9H_{19}ON_3$  : N, 22,68.

Dinitro-2-4 phénylhydrazone, F : 70°. Ces points de fusion ne sont pas abaissés par mélange avec les dérivés cristallisés de la méthylheptanone.

**Déshydratation du glycol saturé.** — Distillation sur acide oxalique (15 p. 100 en poids). Le liquide obtenu décolore le brome.

Oximation : 51 p. 100. Acétylation : 45 p. 100.

La cétone de déshydratation ne pouvant être qu'une cétone saturée, c'est l'alcool qui est éthylénique (voir p. 310). Nous n'avions pas assez de produit pour effectuer un spectre Raman qui aurait précisé la nature de la double liaison. Mais nous avons vraisemblablement le mélange de la double liaison secondaire-tertiaire et de la double liaison primaire-tertiaire.

Dérivés cristallisés de la cétone : dinitro-2-4 phénylhydrazone, F : 57°. Semi-carbazone, F : 70°.

**Ozonolyse du tétrahydromyrcène.** — Manipulation sur 8 g.

a) *Fractions légères* : acétaldéhyde. Dinitro-2-4 phénylhydrazone, F : 165° (litt. 168°). Dérivé avec le dimédon, F : 138° (litt. 140°).

b) *Fraction neutre* : liquide incolore, odeur agréable,  $E_{15}$  : 70°-72°.

Poids : 2,5 g. Dinitro-2-4 phénylhydrazone, F : 70°-71°. Semi-carbazone, F : 154°. Points de fusion identiques pour les mélanges avec les dérivés de la méthylheptanone.

c) *Fraction acide* : liquide incolore, odeur très désagréable. Poids : 1 g.

Ester *p*-bromophénacylique, F : 70°-71°.

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 53,72 ; H, 5,80 ; Br, 25,16. — Calc. pour  $C_{14}H_{17}O_3Br$  : C, 53,68 ; H, 5,47, Br, 25,52.

---

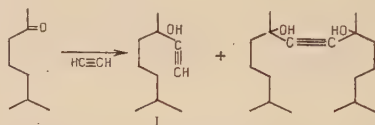
(30) O. WALLACH, *Liebigs Ann.*, 1911, **381**, 91 ; G. DARZENS, *Comptes Rendus*, 1905, **152**, 140.

## Deuxième partie.

Synthèse du diméthyl-3-7 octane diol-2-3  
et de la diméthyl-3-7 octanone-2.

Dans cette deuxième partie, nous exposerons la synthèse du glycol saturé obtenu et décrit dans la première partie de ce chapitre, ainsi que la synthèse de la cétone saturée obtenue par déshydratation de ce glycol.

**Synthèse du diméthyl-3-7 octane diol-2-3.** — Nous condensons l'acétylène sur la méthyl-6 heptanone-2 en présence de potasse anhydre dans le méthylal, à  $-5^{\circ}$ , suivant la méthode de préparation d'éthynylcarbinol exposée par MM. Vavon, Dulou et Lozac'h<sup>(31)</sup>. Nous obtenons un peu de glycol acétylénique qui cristallise, à côté de l'alcool acétylénique I qui nous intéresse (rendement : 78 p. 100).



Cette méthode est plus simple que celle de Sung Wouseng (rendement : 50-55 p. 100)<sup>(32)</sup>, de Rupe et Giesler (rendement : 66-70 p. 100)<sup>(33)</sup> : la cétone est ajoutée à une suspension d'amidure de sodium dans l'éther anhydre et l'acétylène passe ensuite lentement pendant 24 heures. Des Américains, Price et Meisel<sup>(26)</sup>, versent dans de l'éther sec saturé par un courant d'acétylène la cétone avec du sodium et de l'alcool *t*-amylique sec (rendement : 41 p. 100).

Nous hydratons l'éthynylcarbinol en cétone  $\alpha$ -alcool II (diméthyl-3-7 octane one-2 ol-3) en présence de sulfate de mercure comme catalyseur. C'est le procédé découvert par M. Kutscheroff en 1881 (il prenait alors le bromure de mercure)<sup>(34)</sup>.

Il reste à réduire la fonction cétonique; la réduction par échange fonctionnel de Verley le permet<sup>(35)</sup>. La réaction est lente et le rende-

<sup>(31)</sup> G. VAVON, R. DULOU et N. LOZAC'H, *Manipulations de chimie organique*, 56.

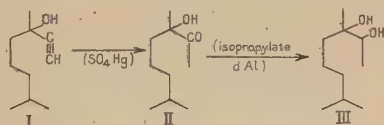
<sup>(32)</sup> SUNG WOUSENG, *Ann. Chim.*, 1924, **4**, 343.

<sup>(33)</sup> (1) H. RUPE et L. GIESLER, *Helv. chim. Acta*, 1928, **11**, 656 ; (2) 1928, **11**, 449 ; (3), 1926, **9**, 672.

<sup>(34)</sup> M. KUTSCHEROFF, *Ber. Chem. Gesells.*, 1881, **14**, 1540.

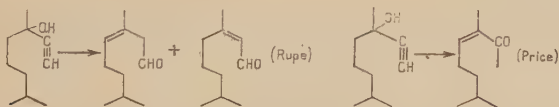
<sup>(35)</sup> A. VERLEY, *Bull. Soc. Chim.*, 1925, **37**, 537.

ment moyen par rapport à la cétone mise en réaction (25 à 30 p. 100), mais acceptable si l'on tient compte de la cétone récupérée (70 p. 100). Le diméthyl-3-7 octane diol-2-3 III ainsi obtenu est soumis aux mêmes opérations que le glycol dont il a été question dans la première partie de ce chapitre (p. 309 et 313) : c'est-à-dire coupure par le tétracétate de plomb en méthylheptanone et acétaldéhyde, déshydratation par distillation sur l'acide oxalique.



**Synthèse de la diméthyl-3-7 octanone-2.** — Certains alcools acétyléniques s'isomérisent en cétones éthyléniques par ébullition avec de l'acide formique, suivant le réarrangement de Meyer-Schuster <sup>(36)</sup>. Mais, d'après Rupe <sup>(33)</sup>, d'autres éthylnylcarbinols s'isomérisent en aldéhydes  $\alpha$ - $\beta$  ou  $\beta$ - $\gamma$  éthyléniques. Ce réarrangement a d'ailleurs été et est toujours fortement discuté. Fischer et Löwenberg parmi les premiers déclarent que l'isomérisation conduit le plus souvent à une cétone insaturée <sup>(37)</sup>. Dans le cas de l'éthylnylcarbinol dérivé de la cyclohexanone, alors que Rupe indiquait une transformation en aldéhyde  $\alpha$ - $\beta$  insaturé <sup>(33)</sup> <sup>(2)</sup>, Hurd et Christ prétendent n'obtenir que de la cétone  $\alpha$ - $\beta$  insaturée <sup>(38)</sup>. Plus tard, Chanley trouve un rendement de 50 p. 100 en cétone  $\alpha$ - $\beta$  éthylénique et 0.8 p. 100 en aldéhyde  $\alpha$ - $\beta$  éthylénique <sup>(39)</sup>.

Dans le cas qui nous intéresse, réarrangement de l'éthylnylcarbinol de la méthylheptanone, Rupe et Giesler <sup>(33)</sup> <sup>(1)</sup> trouvent 90 p. 100 d'aldéhyde  $\beta$ - $\gamma$  insaturé et 10 p. 100 d' $\alpha$ - $\beta$  insaturé, ceci d'après l'oxydation permanganique. Price et Meisel <sup>(27)</sup> affirment obtenir seulement la cétone  $\alpha$ - $\beta$  insaturée, toutes les réactions caractéristiques des aldéhydes étant négatives. Très récemment, Naves <sup>(26)</sup> confirme les travaux des Américains.



Cependant, lorsque nous avons effectué cette manipulation en espérant obtenir la cétone éthylénique pure, nous avons distillé, avec un rendement de 85 p. 100, un liquide qui présente des caractères d'aldéhyde :

<sup>(36)</sup> K. H. MEYER et K. SCHUSTER, *Ber. Chem. Gesells.*, 1922, **55**, 819.

<sup>(37)</sup> F. G. FISCHER et K. LÖWENBERG, *Liebigs Ann.*, 1929, **475**, 183.

<sup>(38)</sup> C. D. HURD et R. E. CHRIST, *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 118.

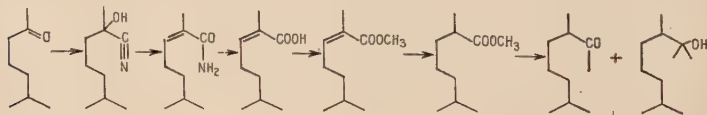
<sup>(39)</sup> J. D. CHANLEY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 244.



coloration immédiate et très intense du réactif de Schiff, précipité abondant d'argent avec le réactif de Tollens et formation d'un miroir. Le mélange contient certainement de la cétone  $\alpha$ - $\beta$  éthylénique (diméthyl-3-7 octène-3-one-2) puisque l'oxydation par l'hypobromite de sodium donne une petite quantité d'acide diméthyl-2-6 heptène-2-oïque. Mais la dégradation par cette méthode des cétones  $\alpha$ - $\beta$  éthyléniques n'étant pas quantitative <sup>(40)</sup>, nous ne pouvons pas en déduire la proportion de cétone dans le mélange.

Nous essayons une autre voie de synthèse pour obtenir la diméthyl-octanone pure. Nous prenons toujours la méthylheptanone comme matière première. Le cyanure de potassium réagit sur le dérivé bisulfite pour donner la cyanhydrine correspondante <sup>(41)</sup>. Nous pensons ensuite déshydrater la cyanhydrine et estérifier le nitrile résultant en une seule manipulation, en adaptant le procédé Alsthom pour la fabrication du méthacrylate de méthyle à partir de la cyanhydrine de l'acétone. La manipulation ne se montrant pas concluante nous procédons par étapes.

En traitant la cyanhydrine par de l'acide sulfurique concentré, l'alcool se déshydrate et simultanément le groupement nitrile s'hydrate. Le résultat de la manipulation est une isomérisation de la cyanhydrine en amide de l'acide diméthyl-2-6 heptène-2-oïque (rendement : 50 p. 100). Le spectre infra-rouge de l'amide possède une bande à  $850\text{ cm}^{-1}$  que l'on peut penser être due à la déformation hors du plan d'une double liaison du type  $R_1R_2C=CHR_3$ . L'amide subit l'hydrolyse alcaline; l'acide est estérifié par le diazométhane puis l'ester est hydrogéné. Sur l'ester saturé, nous faisons réagir une quantité stœchiométrique d'iodure de méthylmagnésium. Mais comme c'est presque toujours le cas dans les réactions identiques, la réaction ne s'arrête pas au stade cétone. Le magnésien continue son action sur la cétone et le mélange finalement obtenu contient de l'ester de départ, 22 p. 100 de cétone (indice d'oxime) et de l'alcool tertiaire (bande I.-R. vers  $3\,300\text{ cm}^{-1}$ ).



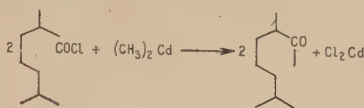
Nous obtenons enfin la cétone pure en faisant réagir le diméthylcadmium sur le chlorure de l'acide diméthyl-2-6 heptanoïque <sup>(42)</sup>.

<sup>(40)</sup> R. LOCQUIN et R. HEILMAN, *Bull. Soc. Chim.*, 1929, 1112.

<sup>(41)</sup> A. VERN, McINTOSH, McSEAVEY et coll., *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, 71, 3317.

<sup>(42)</sup> J. CASON et F. PROUT, *Organic Syntheses*, Col. Vol. 3, 601.

Dérivés cristallisés : dinitro-2-4 phénylhydrazone, F : 57°, identique à celles obtenues précédemment (p. 310, 311). La semi-carbazone précipite ici très rapidement et son point de fusion, 97°, est en accord avec ceux trouvés dans la littérature <sup>(25)</sup> <sup>(26)</sup>.



### Partie expérimentale.

A) **Synthèse du diméthyl-3-7 octane diol-2-3.** — CONDENSATION DE L'ACÉTYLÈNE SUR LA MÉTHYLHEPTANONE. — Méthode décrite en détail dans le livre de MM. Vavon, Dulou et Lozac'h <sup>(31)</sup>. A partir de 60 g de méthylheptanone, nous obtenons :

a) Alcool acétylénique. Poids : 56 g. Rendement : 78 p. 100. E<sub>15</sub> : 85°-87°; n<sub>D</sub><sup>17</sup> : 1,440.

b) Glycol acétylénique. Poids : 11 g. Rendement : 16,6 p. 100. E<sub>15</sub> : 180°-185°.

PRÉPARATION DU DIMÉTHYL-3-7 OCTANE ONE-2 OL-3, C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. — 30 g d'éthynylcarbinol sont traités par une solution de 5 g de sulfate de mercure dans 100 cm<sup>3</sup> d'eau.

a) Alcool acétylénique de départ, poids : 11 g.

b) Cétone α-alcool. Poids : 18,5 g. Rendement : 55,2 p. 100 (87,2 p. 100 en tenant compte de l'alcool récupéré). E<sub>15</sub> : 100°-101°.

Dérivés cristallisés : semi-carbazone, F : 126°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 57,63; H, 10,10; N, 18,08. — Calc. pour C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> : C, 57,61; H, 10,11; N, 18,33.

Dinitro-2-4 phénylhydrazone, F : 114°, paillettes orangées.

PRÉPARATION DU DIMÉTHYL-3-7 OCTANE DIOL-2-3, C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>. — Réduction de 8 g de cétone-alcool en présence de 3 g d'isopropylate d'aluminium et 25 cm<sup>3</sup> d'alcool isopropylique. Après deux jours, nous obtenons :

a) Produit de départ. Poids : 4,5 g.

b) Glycol. Poids : 2,5 g. Rendement : 31,2 p. 100 (71 p. 100 en tenant compte du produit récupéré). E<sub>15</sub> : 130°-135°.

B) **Synthèse de la diméthyl-3-7 octanone-2.** — ISOMÉRISATION DE L'ÉTHYNYLCARBINOL. — 20 g d'alcool acétylénique sont traités avec 40 cm<sup>3</sup> d'acide formique à 95 p. 100.

Produit obtenu : liquide incolore ; poids : 17 g. Rendement : 85 p. 100.  $E_{15}$  : 96°. Réactions très nettement positives des réactifs de Schiff et de Tollens

Dérivés cristallisés : semi-carbazone, F : 168°-169°.

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 62,77 ; H, 10,20 ; N, 19,44. — Calc. pour  $C_{11}H_{21}ON_3$  : C, 62,52 ; H, 10,02 ; N, 19,89.

Dinitro-2-4 phénylhydrazone : F : 112°, aiguilles orangées.

Oxydation du mélange isomérisé par l'hypobromite de sodium : on oxyde 9,5 g du mélange et on obtient 0,4 g d'un acide.

Dérivé cristallisé : ester *p*-bromophénacylique, F : 72°.

*Anal.* : Tr. p. 100 : Br, 23,34. — Calc. pour  $C_{17}H_{21}O_3Br$  : Br, 22,62.

PRÉPARATION DE LA CYANHYDRINE DE LA MÉTHYLHEPTANONE,  $C_9H_{17}ON$ . — Manipulation décrite dans (41). Nous utilisons 20 g de méthylheptanone ( $E_{10}$  : 60° ;  $n_D^{21}$  : 1,413), 60 cm<sup>3</sup> de dioxanne, 120 cm<sup>3</sup> de solution concentrée de bisulfite de sodium, puis 40 g de cyanure de potassium. On obtient :

a) Méthylheptanone, 4,5 g.

b) Cyanhydrine. Poids : 20 g. Rendement : 83,3 p. 100 (pratiquement quantitatif par rapport à la cétone qui a réagi).  $E_{15}$  : 127° ;  $n_D^{15}$  : 1,427.

ISOMÉRIISATION DE LA CYANHYDRINE EN AMIDE ÉTHYLÉNIQUE. — Vers 60°, on ajoute goutte à goutte 20 g de cyanhydrine à 17 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique à 96 p. 100. On chauffe ensuite progressivement jusqu'à 110° et on laisse 1 heure à cette température. Refroidir, verser dans 200 cm<sup>3</sup> d'eau, extraire avec beaucoup d'éther.

Amide. Poids : 8 g. Rendement : 50 p. 100.  $E_{15}$  : 157°. F : 82° (recristallisation dans l'eau ou mieux alcool-eau ou dans l'éther de pétrole).

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 69,86 ; H, 11,19 ; N, 8,64. — Calc. : C, 69,63 ; H, 11,04 ; N, 9,02.

Spectre U.-V. : pas de maximum visible au-dessus de 212 m $\mu$ .

Spectre I.-R. : 3 360 et 3 160 cm<sup>-1</sup>, NH ; 1 640 cm<sup>-1</sup>, carbonyle ; 1 610 cm<sup>-1</sup>, NH<sub>2</sub> ; 1 430 cm<sup>-1</sup>, C — N ; 850 cm<sup>-1</sup>, R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>C = CHR<sub>3</sub>.

HYDROLYSE DE L'AMIDE EN ACIDE DIMÉTHYL-2-6 HEPTÈNE-2 OÏQUE,  $C_9H_{16}O_2$ , ET DE LA CYANHYDRINE EN ACIDE DIMÉTHYL-2-6 HEPTANE OL-2 OÏQUE,  $C_9H_{18}O_3$ . — L'amide est hydrolysée par ébullition pendant 6 jours avec une solution de 9 g de potasse dans 200 cm<sup>3</sup> d'un mélange hydro-alcoolique à 50 p. 100.

Acide. Poids : 9,5 g. Rendement : 86 p. 100.  $E_{10}$  : 135°-138° ;  $n_D^{15}$  : 1,446. Anilide, F : 83°-86° (alcool-eau).

Spectre U.-V. : maximum à 214,5 m $\mu$  ( $\epsilon$  : 5 740).

Spectre I.-R. : bande de 2 720 à 2 530 cm<sup>-1</sup>, pic à 1 690 cm<sup>-1</sup>, carboxyle.

Dans le cas où nous hydrolysons l'amide seulement distillée, contenant un peu de cyanhydrine, nous obtenons en même temps l'acide-alcool correspondant, l'acide diméthyl-2-6 heptane ol-2 oïque.

$E_{28}$  :  $170^{\circ}$ - $177^{\circ}$ . F :  $68^{\circ}$ - $69^{\circ}$  après un simple lavage à l'hexane.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 62,53 ; H, 10,28. — Calc. : C, 62,04 ; H, 10,41.

Spectre I.-R. : pic à  $3420\text{ cm}^{-1}$ , hydroxyle ; bande de  $2770$  à  $2540\text{ cm}^{-1}$ , pic à  $1715\text{ cm}^{-1}$ , carboxyle.

PRÉPARATION DE L'ESTER MÉTHYLIQUE DE L'ACIDE DIMÉTHYL-2-6 HEPTANOÏQUE,  $C_{10}H_{20}O_2$ . — Estérification de 5,5 g d'acide éthylénique par le diazométhane.

Ester éthylénique. Poids : 5 g. Rendement : 91 p. 100.

Hydrogénation dans l'acétate d'éthyle en présence de platine d'Adams.

Ester saturé.  $E_{15}$  :  $92^{\circ}$ .

ACTION DE L'IODURE DE MÉTHYLMAGNÉSIUM SUR L'ESTER SATURÉ. — La quantité stœchiométrique d'iodure de méthylmagnésium tombe sur 4 g d'ester à  $0^{\circ}$ .

Produit obtenu : Poids : 3 g.  $E_{15}$  :  $75^{\circ}$ - $95^{\circ}$ . Oximation : 22 p. 100. Test à l'iodoforme positif.

PRÉPARATION DE L'ACIDE DIMÉTHYL-2-6 HEPTANOÏQUE,  $C_9H_{18}O_2$ . — Hydrogénation de 4,5 g d'acide éthylénique dans l'acétate d'éthyle en présence de platine d'Adams.

Acide saturé. Poids : 4,25 g.  $E_{21}$  :  $141^{\circ}$ - $143^{\circ}$  ;  $E_{31}$  :  $149^{\circ}$ - $152^{\circ}$  ;  $n_{15}^D$  : 1,430. Anilide, F :  $79^{\circ}$ - $80^{\circ}$  (alcool-eau).

PRÉPARATION DU CHLORURE D'ACIDE,  $C_9H_{17}OCl$ . — A partir de 4 g d'acide.

Chlorure d'acide. Poids : 4 g. Rendement : 90 p. 100.  $E_{20}$  :  $93^{\circ}$  ;  $E_{28}$  :  $99^{\circ}$ - $100^{\circ}$ .

PRÉPARATION DE LA DIMÉTHYL-3-7 OCTANONE-2,  $C_{10}H_{20}O$ . — Action du chlorure de cadmium sur le bromure de méthylmagnésium, puis réaction de 4 g de chlorure d'acide avec le diméthylcadmium, d'après les conditions décrites dans *Organic Syntheses* (<sup>42</sup>).

Cétone. Poids : 1,75 g. Rendement : 50 p. 100.  $E_{15}$  :  $90^{\circ}$  ;  $E_{23}$  :  $96^{\circ}$ .

Dérivés cristallisés : dinitro-2-4 phénylhydrazone, F :  $57^{\circ}$ .

Semi-carbazone, F :  $97^{\circ}$ .

Anal. : Tr. p. 100 : C, 62,16 ; H, 10,79 ; N, 19,57. — Calc. pour  $C_{11}H_{23}ON_3$  : C, 61,93 ; H, 10,87 ; N, 19,70.

Acide.  $E_{21}$  :  $141^{\circ}$ - $143^{\circ}$  correspondant au chlorure d'acide qui n'a pas réagi.

## CHAPITRE III

**Structure du dérivé maléique de l'alloocimène.  
Hydrogénation et hydrolyse du dérivé maléique  
de l'alloocimène.**

Ce chapitre et le chapitre suivant ont pour but l'étude du dérivé maléique de l'alloocimène. L'alloocimène possédant trois doubles liaisons conjuguées, la condensation d'un philodiène peut se faire en  $C^2 - C^5$ , en  $C^4 - C^7$  ou, ce qui est plus improbable, en  $C^2 - C^7$ . Suivant la position des substituants (cis ou trans), il y a dans chaque cas deux possibilités.



En appliquant les règles d'Alder sur les synthèses diéniques, nous pouvons simplifier le problème. Alder <sup>(43)</sup>, après de longues études portant d'abord sur les diènes cycliques, puis sur les diènes acycliques, a énoncé des règles qui permettent de prévoir quel sera le composé unique ou le composé principal d'addition. Nous allons exposer brièvement les principes généraux de la synthèse diénique avec les diènes acycliques. Nous ne parlerons pas seulement de l'anhydride maléique (philodiène le plus couramment utilisé) puisqu'au chapitre VI il sera question de diverses synthèses diéniques à partir de l'alloocimène.

**I. Principes généraux.** — Ces principes sont ainsi résumés dans les publications d'Alder <sup>(43)</sup> <sup>(2)</sup> :

— la réaction est facilitée par l'accumulation maximum des doubles liaisons du diène et du diénophile ;

— la configuration du philodiène se conserve intégralement dans le composé d'addition avec le diène ;

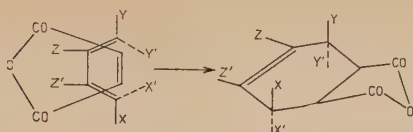
— les diènes acycliques doivent, pour réagir, prendre la forme quasi cyclique, c'est-à-dire que les doubles liaisons du diène doivent se mettre sous la forme cissoïde.

**II. Influence de la constitution du diène.** — Quelle est l'influence des substituants du diène ? Prenons la formule d'Alder avec l'anhydride maléique.

---

<sup>(43)</sup> <sup>(1)</sup> K. ALDER et M. SCHUMAKER, *Liebigs Ann.*, 1951, **571**, 87 ; <sup>(2)</sup> 157.





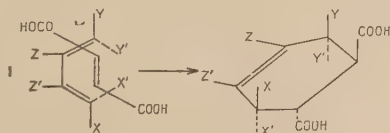
a) *X' et Y'*. — Lorsque  $X' = Y' = H$ , la forme quasi cyclique se fait facilement et l'addition n'est pas gênée. Si  $X' = CH_3$ ,  $C_2H_5$ , etc., l'addition se fait plus difficilement, même pour  $Y' = H$ , et il faut travailler à température plus élevée. Si  $X' = Y' = C_6H_5$ , la condensation ne semble pas se faire.

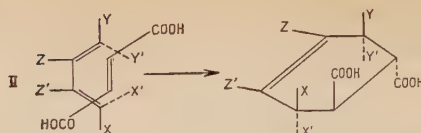
b) *X et Y*. — Les substituants X et Y, d'après des données expérimentales très nombreuses n'influencent pas l'addition. X et Y se rapprochent des carboxyles de l'anhydride maléique dans la synthèse diénique.

c) *Z et Z'*. — Les substituants Z et Z' influencent également la condensation mais de façon moins claire. Ainsi le di-*t*-butyle-2-3 butadiène ne réagit pas et le di-*t*-butyle-1-3 réagit. Sans vouloir donner d'explications théoriques, Alder pense, d'après les résultats expérimentaux, que les substituants favorisent la position semi-cyclique dans des chaînes soumises à la libre rotation. Mais si Z et Z' deviennent trop encombrants, ils empêchent la libre rotation et la formation de la configuration semi-cyclique.

III. *Influence de la configuration du philodiène*. — La constitution du philodiène a aussi une influence non négligeable. Lorsqu'on passe de l'anhydride maléique (cas pratiquement idéal par sa constitution rigide) à la série de l'acide acrylique par exemple, la sélectivité de l'addition diminue et ceci d'autant plus que l'on doit élever la température de la réaction.

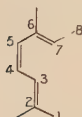
IV. *Limites de validité de la formule générale*. — Enfin, la validité de la formule générale diminue lorsque l'un des trois principes n'est plus absolument satisfait. C'est le cas de la synthèse diénique avec l'acide fumarique : la condition « du schéma d'orientation générale » avec concentration maximum des doubles liaisons du diène et diéno-phile n'est plus réalisée. Il y a disparition de la sélectivité stérique. Les mécanismes I et II sont possibles et se concurrencent effectivement même dans les conditions les plus douces.





Considérons maintenant le cas de l'alloocimène. Ce carbure a quatre formes géométriques possibles. Nous écrivons ici arbitrairement quatre schémas, mais les doubles liaisons peuvent prendre les formes cissoïde et transoïde par libre rotation autour de  $C^3 - C^4$  et  $C^5 - C^6$ .

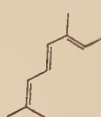
1) Cis  $C^4$   
Trans  $C^6$



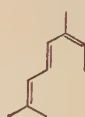
2) Cis  $C^4$   
Cis  $C^6$



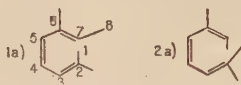
3) Trans  $C^4$   
Trans  $C^6$



4) Trans  $C^4$   
Cis  $C^6$

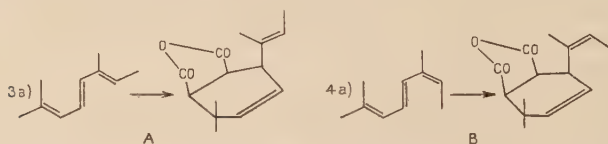


CONDENSATION EN  $C^2 - C^7$ . — La condensation ne pourrait se faire en  $C^2 - C^7$  qu'avec les formes semi-cycliques 1a) et 2a). Hopfield, Hall et



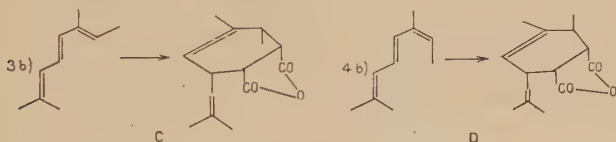
Goldblatt <sup>(44)</sup> pensent que ces formes cis  $C^4$  sont peu probables de par la préparation même de l'alloocimène. La pyrolyse de l' $\alpha$ -pinène donne l'alloocimène et celui-ci, pyrolysé, donne les pyronènes. L'alloocimène qui se trouverait sous les formes semi-cycliques au cours de la pyrolyse de l' $\alpha$ -pinène serait transformé en pyronènes. De toute façon, en supposant que les règles d'Adler s'appliquent à ce cas, la synthèse diénique serait assez difficile à cause de la présence du méthyl 1 dans la forme 1a) et impossible à cause des méthyl 1 et 8 dans la forme 2a). Enfin, cela conduirait à un cycle à huit atomes de carbone et il semble que ce soit peu probable.

CONDENSATION EN  $C^2 - C^5$ . — La condensation pourrait se faire en  $C^2 - C^5$  avec les formes trans-cis (4a) et trans-trans (3a), mais gênée dans les deux cas par le méthyl 1.



<sup>(44)</sup> J. J. HOPFIELD, S. A. HALL et L. A. GOLDBLATT, *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, 66, 115.

CONDENSATION EN  $C^4 - C^7$ . — La condensation en  $C^4 - C^7$  serait gênée dans la forme trans-cis (4b) par le méthyl 8, mais ne trouverait aucun obstacle dans la forme trans-trans (3b).



L'adduct C peut donc d'ores et déjà être considéré comme le résultat le plus probable de la condensation. Les trois isomères A, B et D ont les mêmes chances de se former d'après leur constitution stérique : ces chances sont beaucoup plus faibles que celles de la formation de C, puisque dans les trois cas un groupe méthyl, soit 1, soit 8, gêne l'addition. Des faits expérimentaux confirment cette conclusion.

La condensation se fait très facilement : il suffit d'ajouter l'anhydride maléique et l'alloocimène, de tiédier vers  $50^\circ$  pour dissoudre l'anhydride. La réaction démarre à cette température, est très exothermique et on doit la modérer par refroidissement sous un courant d'eau.

Le dérivé maléique ne s'hydrogène pas en présence de nickel Raney. Il ne doit donc pas y avoir de double liaison secondaire-secondaire (cas A et B).

L'ozonolyse du dérivé maléique ne permet d'identifier que l'acétone dans les parties légères. Nous avons déjà effectué cette ozonolyse lorsque Arbusov <sup>(45)</sup> l'a donnée comme preuve unique et irréfutable de la condensation en  $C^4 - C^7$ . Nous admettrons en conséquence la formule C comme la seule valable. Les travaux que nous allons exposer seront une étude du comportement du dérivé maléique plutôt qu'une étude de sa structure.

Deux séries d'études ont déjà été effectuées sur ce dérivé : par Hultsch, en 1939 <sup>(46)</sup>, qui ne tira d'ailleurs de ses travaux aucune conclusion sur la structure de l'adduct (Tableau I) et par Brons <sup>(16)</sup> qui a opté pour la condensation en  $C^4 - C^7$  sans préciser les positions de substituants les uns par rapport aux autres (Tableau II). Ajoutons à ceci qu'Arbusov, en 1934 <sup>(9)</sup>, après avoir fait le dérivé maléique, indique sans aucun détail opératoire le point de fusion de l'acide correspondant  $154^\circ - 154.5^\circ$  ; il indique que l'action de l'acide bromhydrique sur celui-ci donne un autre acide, F :  $189^\circ - 190^\circ$ .

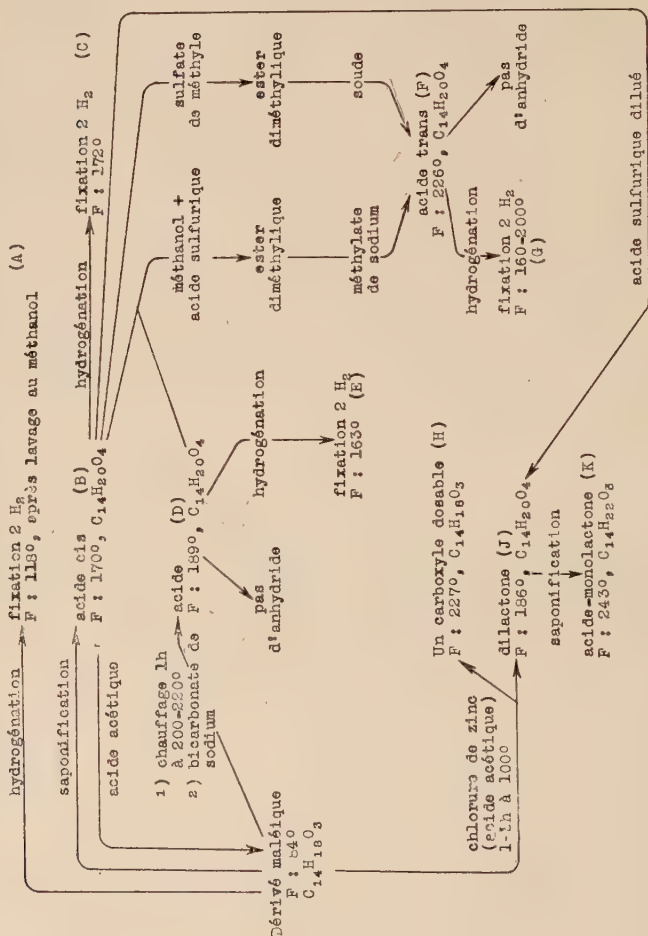
Nous allons reprendre ces différents travaux, en essayant d'éclaircir

<sup>(45)</sup> B. A. ARBUSOV et A. R. VIL'CHINSKAYA, *Zhur. Obshchei Khim.*, 1955, **25**, 168.

<sup>(46)</sup> K. HULTSCH, *Ber. Chem. Gesells.*, 1939, **72** B, 1173.

les points sur lesquels les auteurs ne semblent pas s'accorder; nous comparerons ensuite nos résultats d'hydrogénation et d'hydrolyse du dérivé maléique (Tableaux III et IV) avec ceux déjà obtenus.

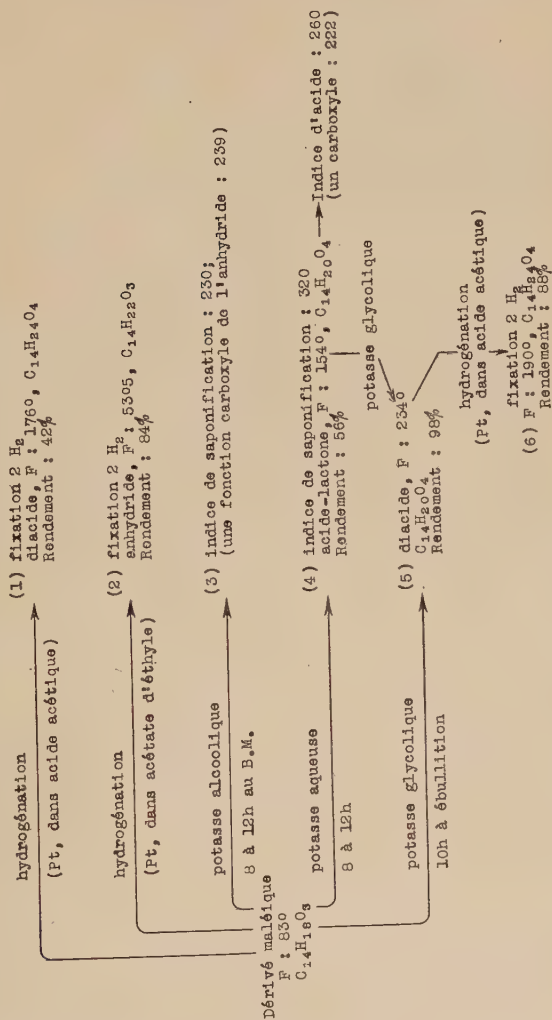
TABEAU I.- TRAVAUX DE NULTSCH SUR LE DÉRIVÉ MALÉIQUE DE L'ALLOOCIMÈNE (40)



**HYDROLYSE PAR LA POTASSE AQUEUSE A FROID.** — Un traitement à froid par la potasse aqueuse, ou bien aqueuse et additionnée d'un solvant tel que pyridine, dioxanne ou acétone, ne permet de doser qu'une fonction carboxyle. La valeur trouvée dépasse la valeur calculée pour une fonction (300 environ au lieu de 239) mais est de beaucoup inférieure à la valeur calculée pour deux fonctions (478).

Après le traitement par la potasse à froid et acidification, on isole des cristaux (F : 172°) avec un rendement de 70 à 85 p. 100. L'analyse indique l'addition d'une molécule d'eau sur la fonction anhydride.

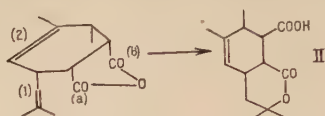
TABLEAU II.- TRAVAUX DE BRONS SUR LE DÉRIVÉ MALÉIQUE DE L'ALLOOCIMÈNE (10)



Mais il n'existe qu'une fonction acide libre dans ce produit; le deuxième groupement carbonyle ne peut qu'être estérifié dans un cycle lactonique: la lactone se serait refermée sur une des deux doubles liaisons qui sont chacune en position  $\gamma$ - $\delta$  par rapport à l'un ou l'autre des carbonyles.



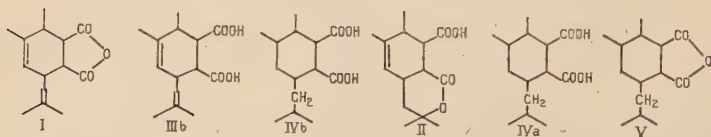
Etant donné la position de la fonction (a) par rapport à la double liaison (1) dans la structure précédemment attribuée au dérivé maléique, il semble normal d'adopter pour l'acide-lactone la formule II :



**ACTION DE LA POTASSE ALCOOLIQUE A FROID.** — L'action de la potasse alcoolique à froid ne permet également de doser qu'une fonction carboxyle. Après acidification, on isole une huile jaune que nous ne pouvons pas cristalliser. Cette huile possède une fonction acide et, nous le verrons plus loin, une fonction ester. Des exemples identiques sont d'ailleurs connus et nous en avons un résumé dans un article intitulé : « Indice d'acide et structures des adducts maléiques » <sup>(47)</sup>.

**HYDROLYSE PAR LA POTASSE ALCOOLIQUE AU BAIN-MARIE ET PAR LA POTASSE GLYCOLIQUE A 180°.** — En élevant la température de la saponification, grâce à la potasse glycolique, on obtient un diacide fondant à 240°, IIIb. A 180°, l'ouverture de l'anhydride demande 3/4 d'heure et non 10 heures comme l'indique Brons. La transformation en diacide se fait également en prolongeant la saponification alcoolique au bain-marie bouillant : après 3 heures, l'indice dépasse 400 et on isole de l'huile qui résulte de la manipulation une petite quantité de cristaux du diacide précédent (F : 240°). Cette cristallisation continue très lentement et le rendement atteint 60 p. 100 environ en cristaux bruts. Nous ne sommes pas ici non plus en accord avec Brons qui indique un indice de saponification de 245 après 12 heures au bain-marie bouillant et ne parle pas d'obtention de cristaux.

**HYDROGÉNATION.** — L'hydrogénation de l'acide-lactone dans l'acétate d'éthyle en présence de platine d'Adams se fait lentement et conduit à un diacide saturé IVa (F : 175°). Ce même diacide s'obtient par saponification aqueuse à froid prolongée de l'anhydride saturé V (F : 53°), résultat de l'hydrogénation du dérivé maléique dans l'acétate d'éthyle en présence de platine d'Adams.



L'hydrogénation du diacide diéthylénique IIIb dans ces mêmes condi-

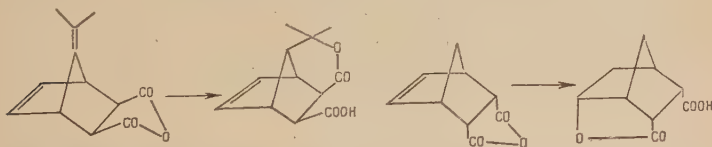
<sup>(47)</sup> G. BRUS, P. LEGENDRE, LE VAN THOI et coll. (Institut du Pin), *Peintures, pigments et vernis*, novembre 1952, 783.

tions donne un deuxième diacide saturé IVb (F : 223°). Ce diacide IVb s'obtient également mais en très mauvais rendements par hydrogénation du dérivé maléique dans l'acide acétique en présence de platine d'Adams; il reste une huile jaune. Si on hydrogène l'adduct dans un mélange anhydride-acide acétique, rien ne cristallise.

ISOMÉRIISATION PAR CHAUFFAGE. — Enfin, comme l'a fait Hultzsch, nous chauffons le dérivé maléique 1 heure à 200° et nous traitons par le bicarbonate de sodium. Un diacide IIIc, isomère de IIIb (F : 202°), cristallise après acidification (Hultzsch, F : 189°). Par hydrogénation dans l'acétate d'éthyle en présence de platine d'Adams, un isomère IVc des diacides saturés IVa et IVb cristallise (F : 162°) (Hultzsch, F : 163°).

HYDROLYSE ACIDE DU DÉRIVÉ MALÉIQUE. — Toujours d'après les travaux de Hultzsch, nous effectuons l'hydrolyse du dérivé maléique dans l'acide acétique en présence de chlorure de zinc. L'auteur a conclu : « Sous l'action d'acide, l'adduct d'alloocimène additionne de l'eau et il y a lactonisation avec l'une ou l'autre des doubles liaisons. Par action du chlorure de zinc dans l'acide acétique, l'anhydride donne une dilactone. L'eau nécessaire a manifestement été prise à l'acide acétique. Si on opère dans l'anhydride acétique, il ne se forme pas de dilactone... On peut par saponification et acidification soigneuses obtenir l'acide-monolactone. A côté de la dilactone, on obtient un produit (F : 227°) de même formule brute que l'anhydride, dont on ne met en évidence qu'une fonction acide et dont la structure n'est pas éclaircie. La dilactone se forme aussi par ébullition de l'acide de l'adduct avec l'acide sulfurique dilué ».

On trouve dans la littérature des exemples semblables de lactonisation : Alder traite la forme exo de l'adduct maléique du diméthylfulvène par l'acide sulfurique à 50 p. 100<sup>(48)</sup>; il obtient une cis-lactone. De même la forme endo de l'adduct du cyclopentadiène se transforme en acide-lactone (formules ci-dessous).



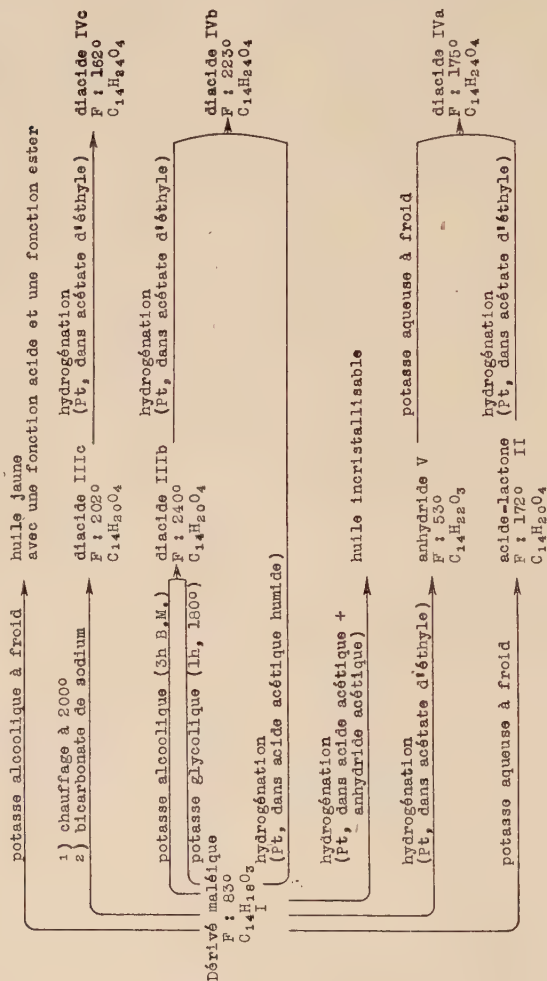
Très récemment encore, des auteurs russes ont traité l'acide cis-méthyl-1 octahydro- $\Delta^1$  naphthalène dicarboxylique-1-2 par de l'acide

(48) K. ALDER et R. RÜHMANN, *Liebigs Ann.*, 1950, **566**, 1; K. ALDER, M. SCHUMACHER et O. WOLFF, 1950, **570**, 230; 1954, **586**, 110.

acétique saturé par de l'acide chlorhydrique. Ils ont obtenu une lactone <sup>(49)</sup>.

Dans le cas du dérivé maléique de l'alloocimène, Hultsch traite

TABLEAU III.- HYDROGÉNATION ET SAPONIFICATION DU DÉRIVÉ MALÉIQUE DE L'ALLOOCIMÈNE

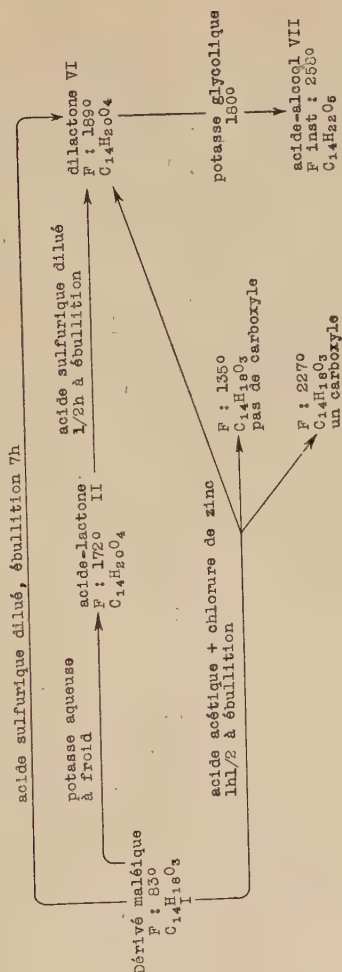


5 g de produit dans l'acide acétique en présence de chlorure de zinc pendant 1/2 heure à 100°. Nous avons pris 25 g de dérivé et nous avons travaillé 1 h. 1/2 à 125°. Nous avons alors isolé trois produits.

<sup>(49)</sup> I. N. NAZAROV, V. F. KUCHEROV et W. ANDREW, *Chem. Abstr.*, 1956, 50, 4879 ; *Bull. Akad. Sci. U.S.S.R. Div. Chem. Sci.*, 1955, 257 (en anglais).

1) La majeure partie des cristaux (rendement : 30 p. 100) sont constitués d'une dilactone, F :  $189^{\circ}$  (Hultzsch, F :  $186^{\circ}$ ). D'après le spectre I.-R. on peut penser qu'il y a une  $\gamma$  et une  $\delta$ -lactone, VI.

TABLEAU IV - HYDROLYSE DU DÉRIVÉ MALÉIQUE DE L'ALLOOCIMÈNE



Les deux autres produits sont en quantités beaucoup plus faibles. Ils ont la même formule brute  $C_{14}H_{18}O_3$  que l'anhydride de départ.

2) F :  $135^{\circ}$ , dans la fraction neutre (neutralisation au bicarbonate de sodium).

Spectre U.-V. : max à  $305\text{ m}\mu$ ,  $\log \varepsilon = 1,28$  ( $\varepsilon = 19$ ).

Spectre I.-R. : pic intense à  $1720\text{ cm}^{-1}$ ; pic très faible à  $3480\text{ cm}^{-1}$ .

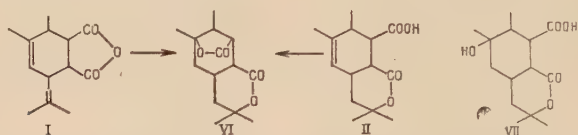
3) F :  $227^{\circ}$ , dans la fraction acide.

Spectre U.-V. : max à  $251\text{ m}\mu$ ,  $\log \varepsilon = 4,05$  ( $\varepsilon = 11130$ );  $339\text{ m}\mu$ ,  $\log \varepsilon = 2,72$  ( $\varepsilon = 525$ ).

Spectre I.-R. : bande de  $2808$  à  $2620\text{ cm}^{-1}$ ; pics intenses à  $1707$ ,  $1680$  et  $1636\text{ cm}^{-1}$ .

Dans le cas de ces deux produits, les maxima des spectres U.-V. indiquent la présence de fonctions ou de conjugaisons inexistantes dans le dérivé maléique. Dans les deux cas également, la fonction anhydride a disparu; le produit 3) possède certainement d'après le spectre I.-R. une fonction acide : il semble donc qu'il y ait eu hydratation de la fonction anhydride suivie sans doute d'une déshydratation sous l'action du chlorure de zinc (les structures des produits 2) et 3) sont à approfondir).

Le dérivé maléique lui-même, par traitement avec de l'acide sulfurique dilué pendant 7 heures à ébullition, donne directement la dilactone VI, avec un rendement pratiquement quantitatif. Nous obtenons encore ce produit par traitement de l'acide-lactone II avec de l'acide sulfurique dilué pendant 1/2 heure à ébullition. D'après les résultats analytiques, nous pouvons écrire :



Etablissons maintenant quelques rapports entre nos résultats et ceux précédemment obtenus :

— Ce que Hultzsch appelle acide cis, F :  $170^{\circ}$  (B), est sans doute l'acide-lactone de Brons, F :  $154^{\circ}$  (4), l'acide d'Arbusov, F :  $154^{\circ}5$  et notre acide-lactone, F :  $172^{\circ}$  II. Notre produit d'hydrogénation IVa, F :  $175^{\circ}$ , correspond à celui de Hultzsch, F :  $172^{\circ}$  (C).

— Brons a comparé son produit (1) d'hydrogénation du dérivé maléique dans l'acide acétique, F :  $176^{\circ}$ , au produit (C) de Hultzsch qui est en fait l'acide-lactone hydrogéné, F :  $172^{\circ}$ . Or, nous trouvons pour le produit d'hydrogénation dans l'acide acétique, IVb, F :  $223^{\circ}$ .

— L'acide (D), F :  $189^{\circ}$ , de Hultzsch, obtenu par chauffage de l'anhydride est notre acide IIIc, F :  $202^{\circ}$ ; les acides saturés sont identiques : Hultzsch (E), F :  $163^{\circ}$  et IVc, F :  $162^{\circ}$ .

Nous ne pouvons pas savoir à quel produit correspond le dérivé (A) de Hultzsch, F :  $118^{\circ}$ , car il n'y a aucune indication de manipulation. Nous devons certainement attribuer les quelques différences de points de fusion à des difficultés de cristallisations des différents acides.



Enfin, l'hydrolyse acide du dérivé maléique nous a donné les résultats obtenus par Hultzsck, mais, ayant travaillé sur des quantités plus importantes, nous avons pu séparer un troisième produit, F : 135°, en dehors de la dilactone et de l'acide, F : 227°.

### Partie expérimentale.

**Préparation du dérivé maléique de l'alloocimène**,  $C_{14}H_{18}O_3$ . — 1) Pour des quantités de l'ordre du dixième de molécule, nous opérons comme ont opéré Hultzsck (<sup>46</sup>) et après lui les Américains Goldblatt et Pal-kin (<sup>13</sup>), c'est-à-dire que nous distillons après condensation.

Rendement : 80-85 p. 100.  $E_{12}$  : 194°. Recristallisation dans l'hexane ou dans le mélange hexane-tétrachlorure de carbone, F : 83°.

2) Pour des quantités de l'ordre d'une molécule, nous introduisons une variante pour isoler le dérivé maléique des produits de départ. En distillant une grande quantité de dérivé, nous aurions une isomérisation. Après la condensation, nous refroidissons le mélange vers 50° (température inférieure au point d'ébullition de l'hexane); il reste en surfusion. Le verser dans son poids d'hexane. Refroidir complètement en agitant vigoureusement. Rendement : 75 p. 100, petits cristaux légèrement jaunâtres. Laisser reposer les eaux-mères une nuit, des cristaux quelquefois plus colorés précipitent. Rendement global : 85 p. 100.

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 71,71; H, 7,87. — *Calc.* : C, 71,77; H, 7,74.

*Spectre U.-V.* : pas de maximum.

*Spectre I.-R.* : anhydride à 1 843 et 1 770  $cm^{-1}$ ; deux pics de faibles intensités (1 667, 1,636  $cm^{-1}$ ), doubles liaisons.

### Propriétés chimiques :

— Indice de saponification aqueuse à froid (calc. pour l'ouverture complète de l'anhydride : 478). Tr. : solvant acétone,  $300 \pm 1$  p. 100; solvant pyridine,  $305 \pm 5$  p. 100; solvant dioxanne,  $325 \pm 2$  p. 100.

— Indice de saponification alcoolique à froid. Solvant éther, acétone ou pyridine,  $255 \pm 2$  p. 100; solvant dioxanne, résultats moins constants, 260 à 300.

— Indice de saponification aqueuse, 1,30 h. dans un bain d'huile à 120°. Sans solvant,  $330 \pm 3$  p. 100; en présence de pyridine,  $400 \pm 3$  p. 100.

— Indice de saponification alcoolique, 3 heures au bain-marie bouillant. Sans solvant,  $405 \pm 2$  p. 100; en présence de pyridine,  $460 \pm 3$  p. 100.

— Indice de saponification glycolique,  $3/4$  d'heure à  $170^{\circ}$ .  $470 \pm 1$  p. 100.

— Hydrogénation : a) dans l'alcool, en présence de nickel Raney, pas d'absorption d'hydrogène.

b) Dans l'acétate d'éthyle, en présence de platine d'Adams, absorption lente de  $2H_2$ .

Produit obtenu : gros cristaux blancs (acétate d'éthyle), F :  $53^{\circ}$ , V.

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 70,32 ; H, 9,18. — Calc. pour  $C_{14}H_{22}O_3$  : C, 70,55 ; H, 9,31. La saponification de cet anhydride saturé donne un diacide, F :  $175^{\circ}$ , IVa.

c) Dans l'acide acétique glacial en présence de platine d'Adams : absorption rapide de  $2H_2$ . Obtenu : huile + cristaux.

Cristaux. Diacide, F :  $223^{\circ}$  (acétate d'éthyle ou alcool-eau).

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 65,69 ; H, 9,57. — Calc. pour  $C_{14}H_{24}O_4$  : C, 65,59 ; H, 9,44.

Spectre I.-R. : bande de  $2\,770$  à  $2\,600\text{ cm}^{-1}$ ,  $1\,694\text{ cm}^{-1}$ .

d) Dans le mélange 1 anhydride-1 acide acétique en présence de platine d'Adams, même absorption. Obtenu une huile incristallisable.

**Préparation de l'acide lactone mono-éthylénique**, II,  $C_{14}H_{20}O_4$ . — Traitement à température ambiante de 5 g de dérivé maléique par un excès de potasse aqueuse N à 2 N. Produit obtenu : masse très peu colorée qui cristallise. La cristallisation parfois lente peut être aidée par agitation avec quelques gouttes d'hexane. Nous n'avons pas trouvé de solvant de recristallisation, mais un lavage au benzène froid donne des cristaux très blancs.

Poids : 4,5 g. Rendement : 85 p. 100. F :  $172^{\circ}$ .

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 67,04 ; H, 8,31. — Calc. : C, 66,64 ; H, 7,99.

Spectre U.-V. : pas de maximum.

Spectre I.-R. : bande de  $2\,734$  à  $2\,545\text{ cm}^{-1}$ ,  $1\,684\text{ cm}^{-1}$ , carboxyle ;  $1\,707\text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta$ -lactone.

Ces deux dernières fréquences sont légèrement déplacées vers les faibles fréquences (environ  $20\text{ cm}^{-1}$ ). On pourrait supposer l'existence d'une faible liaison hydrogène entre l'atome d'hydrogène du carboxyle et l'atome d'oxygène du carbonyle de la lactone.

Indice d'acide : 221 (calc. pour une fonction acide : 222,2).

Hydrogénation. Dans l'acétate d'éthyle en présence de platine d'Adams, absorption lente de  $2H_2$ . Diacide saturé, F :  $175^{\circ}$  (acétate

d'éthyle); le mélange avec le diacide obtenu par saponification de l'anhydride saturé conserve le même point de fusion.

Diacide saturé, IVa,  $C_{14}H_{24}O_4$ .

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 65,57 ; H, 9,12. — *Calc.* : C, 65,59 ; H, 9,44.

Spectre I.-R. : bande de 2750 à 2550  $cm^{-1}$ , bande avec deux pics à 1703 et 1680  $cm^{-1}$ .

Indice d'acide : 415 (calc. 437,5).

**Préparation du diacide diéthylénique, IIIb, F : 240°. Acide diméthyl-3-4 isobutylène-6 cyclohexène- $\Delta^4$  dicarboxylique-1-2,  $C_{14}H_{20}O_4$ .** — a) Saponification glycolique du dérivé maléique à 170°-175°, pendant 3/4 d'heure. A partir de 10 g, on obtient 10 g de cristaux (à purifier).

Rendement : 93 p. 100. F : 240° (acétone-eau ou alcool-eau).

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 66,78 ; H, 7,94. — *Calc.* : C, 66,64 ; H, 7,99.

Spectre U.-V. : pas de maximum.

Spectre I.-R. : bande de 2760 à 2600  $cm^{-1}$ ; bande avec deux pics à 1717 et 1694  $cm^{-1}$ .

Indice d'acide : 445 (calc. : 444).

Hydrogénation : dans l'acétate d'éthyle en présence de platine d'Adams, absorption de 2H<sub>2</sub>.

Diacide hydrogéné,  $C_{14}H_{24}O_4$ , IVb. F : 223° (acétate d'éthyle ou alcool-eau).

Le mélange avec l'acide obtenu par hydrogénation du dérivé maléique dans l'acide acétique conserve le même point de fusion.

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 65,76 ; H, 9,40. — *Calc.* : C, 65,59 ; H, 9,44.

b) Saponification alcoolique du dérivé maléique, 2 heures au bain-marie bouillant. Pour l'identification, on essore les premiers cristaux qui précipitent : ce sont les mêmes que ceux obtenus par la saponification glycolique. Après un laps de temps de quelques mois, l'huile se prend en masse. A partir de 2,5 g de dérivé, on essore 1,5 g. de produit brut. Rendement : 55,5 p. 100.

**Préparation du diacide, F : 202°,  $C_{14}H_{20}O_4$ , IIIc. Isomérisation par la chaleur du dérivé maléique.** — Après chauffage du dérivé maléique à 200° pendant 1 heure, il n'y a plus de cristallisation possible. Par traitement au bicarbonate puis acidification, on obtient le diacide correspondant à l'anhydride isomérisé. F : 202°.

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 66,78 ; H, 8,05. — *Calc.* : C, 66,64 ; H, 7,99.

Spectre I.-R. : bande de  $2\,780$  à  $2\,600\text{ cm}^{-1}$ , bande de  $1\,717$  à  $1\,694\text{ cm}^{-1}$ .

Indice d'acide :  $428$  (calc. :  $444$ ).

Hydrogénation : dans l'acétate d'éthyle en présence de platine d'Adams, absorption de  $2\text{H}_2$ .

Diacide saturé,  $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_4$ , IVc. F :  $162^\circ$  (acétate d'éthyle).

Spectre I.-R. : bandes de  $2\,748$  à  $2\,568\text{ cm}^{-1}$  et de  $1\,717$  à  $1\,703\text{ cm}^{-1}$ .

**Préparation de la dilactone, F :  $189^\circ$ ,  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4$ , VI. — a) HYDROLYSE DU DÉRIVÉ MALÉIQUE PAR L'ACIDE SULFURIQUE DILUÉ.** —  $5\text{ g}$  de dérivé maléique sont traités à ébullition par  $25\text{ cm}^3$  d'acide sulfurique dilué ( $0,5\text{ cm}^3$  d'acide à  $96\text{ p. }100$  dans  $25\text{ cm}^3$  de solution). Réaction en phase hétérogène. Après  $7$  heures d'ébullition, la masse pratiquement insoluble dans la quantité d'eau utilisée est cristallisée.

Obtenu :  $3,25\text{ g}$  après recristallisation dans l'alcool. Rendement :  $64\text{ p. }100$  (pratiquement quantitatif en produit brut). F :  $189^\circ$ .

Anal. : Tr. p.  $100$  : C,  $66,75$  ; H,  $8,05$ . — Calc. : C,  $66,64$  ; H,  $7,99$ .

Spectre U.-V. : pas de maximum.

Spectre I.-R. :  $1\,760\text{ cm}^{-1}$ ,  $\gamma$ -lactone ;  $1\,698\text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta$ -lactone (fréquence faible).

Indice d'acide nul. Indice de saponification à froid : consommation d'un équivalent de potasse, une des fonctions lactones est dosable dans ces conditions.

Action de la potasse glycolique : on isole des cristaux d'un acide-alcool-lactone, se décomposant à partir de  $220^\circ$ . F instantanée :  $258^\circ$ .

Acide-alcool-lactone,  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_5$ , VII.

Anal. : Tr. p.  $100$  : C,  $62,39$  ; H,  $8,32$ . — Calc. : C,  $62,20$  ; H,  $8,20$ .

Spectre I.-R. :  $3\,350\text{ cm}^{-1}$ , hydroxyle ; bande de  $2\,795$  à  $2\,550\text{ cm}^{-1}$ , OH du carboxyle ; bande de  $1\,720$  à  $1\,680\text{ cm}^{-1}$ , carbonyles du carboxyle et de la  $\delta$ -lactone.

Indice d'acide :  $200$  (calc. :  $207$ ).

**b) ISOMÉRISATION DE L'ACIDE-LACTONE II SOUS L'ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE DILUÉ.** — Les conditions sont les mêmes que celles de l'hydrolyse du dérivé maléique.

**c) HYDROLYSE DU DÉRIVÉ MALÉIQUE DANS L'ACIDE ACÉTIQUE EN PRÉSENCE DE CHLORURE DE ZINC.** — En traitant  $5\text{ g}$  de dérivé maléique par  $10\text{ g}$  d'acide acétique et  $0,25\text{ g}$  de chlorure de zinc (conditions indiquées par Hultzsch), une demi-heure à  $100^\circ$ , nous obtenons bien une certaine quantité de dilactone, mais nous récupérons également du produit de départ. Si nous chauffons le dérivé maléique et l'acide acétique sans

chlorure de zinc, dans les mêmes conditions, nous récupérons le dérivé maléique.

Nous traitons 25 g de dérivé, 50 g d'acide acétique, 1,25 g de chlorure de zinc pendant 1 h. 1/2 à 125° (ébullition). Nous versons dans l'eau et extrayons à l'éther. Il se forme un précipité blanc (Fraction I). L'éther, lavé au bicarbonate de sodium, contient une fraction neutre (Fraction II). La partie aqueuse est acidifiée (Fraction III).

#### Fraction I:

8,65 g de dilactone, F: 189°, VI.

#### Fraction II:

9,9 g d'huile et 5,3 g de cristaux. Par des recrystallisations fractionnées dans l'alcool et dans l'alcool-eau, nous obtenons une petite quantité de dilactone et un produit, F: 135°.

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 71,62; H, 7,81. — Calc. pour  $C_{14}H_{18}O_3$  : C, 71,77; H, 7,74.

Spectres U.-V. et I.-R., voir p. 330.

#### Fraction III:

1,65 g d'huile et 1 g de cristaux, F: 227°.

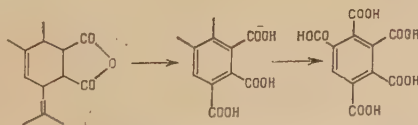
*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 71,55; H, 7,65. — Calc. pour  $C_{14}H_{18}O_3$  : C, 71,77; H, 7,74.

Spectres U.-V. et I.-R., voir p. 330.

## CHAPITRE IV

### Bromuration du dérivé maléique de l'alloocimène.

La plupart des réactions dont nous parlerons dans ce chapitre et le suivant devaient à l'origine résoudre ce problème : nous voulions prouver la structure du dérivé maléique par une méthode autre que l'ozonolyse ; c'est-à-dire former un produit avec un noyau benzénique dont nous oxyderions ultérieurement les chaînes latérales pour obtenir finalement l'acide diméthyl-4-5 tricarboxylique-1-2-3 ou l'acide benzène pentacarboxylique :



Les déshydrogénations de noyaux hydroaromatiques se font le plus



souvent par bromuration à l'aide de la N-bromosuccinimide suivie de débromhydratation<sup>(50)</sup>, ou directement par action du soufre, du sélénium ou du charbon palladié.

**Action de la N-bromosuccinimide (NBS) sur le dérivé maléique de l'alloocimène.** — Pour atteindre notre but, nous pensons fixer deux atomes de brome sur le noyau tétrahydroaromatique du dérivé maléique, avec deux équivalents de N-bromosuccinimide pour un équivalent d'adduct. Le mode opératoire classique, dans le tétrachlorure de carbone en présence de peroxyde de benzoyle (pour la bromuration en  $\alpha$  d'une double liaison et sur un atome de carbone tertiaire)<sup>(51)</sup>, ne donne que de très mauvais résultats : le tétrachlorure bout spontanément lorsqu'on ajoute la NBS, le mélange réactionnel brunit et on obtient finalement une huile foncée fumant à l'air. Le résultat est le même sans addition de peroxyde de benzoyle.

Nous appliquons alors la méthode exposée dans la thèse de Mlle Defay<sup>(52)</sup> pour la bromuration de terpènes. Nous ajoutons la NBS par petites portions à la solution acétique du dérivé maléique de l'alloocimène, en refroidissant de façon à maintenir la température aux environs de 15°. On obtient ainsi des cristaux blancs en quantité appréciable (rendement : jusqu'à 50 p. 100). L'étude de ces cristaux nous montre très vite que nous avons affaire à une réaction complexe. Il nous semble donc plus logique d'étudier d'abord l'action d'un seul équivalent de NBS sur le dérivé maléique.

**Action d'un équivalent de NBS.** — La manipulation s'effectue comme nous venons de l'indiquer. On cristallise un dérivé monobromé (F instantanée : 198°) avec un rendement variant de 40 à 50 p. 100. Le restant est une huile jaune ou brune dont nous parlerons plus loin.

a) ÉTUDE DU PRODUIT CRISTALLISÉ. — Il possède une fonction acide et une fonction  $\delta$ -lactone (analyse, indice d'acide, indice de saponification). Il y a donc addition d'eau au cours de la réaction.

**Débromhydratation.** — L'action de la potasse à froid suffit pour débromhydrater le dérivé monobromé. L'atome de brome est donc vraisemblablement fixé sur un atome de carbone tertiaire, probablement dans la position 3, dont l'hydrogène est activé par la présence des deux doubles liaisons, à moins que, la manipulation se faisant dans l'acide acétique solvant polaire, la substitution ne soit influencée par la présence des groupements carboxyles (la substitution se ferait alors en 1

(50) R. SYDNER et G. I. POOS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 1057.

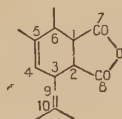
(51) H. SCHMID et P. KARRER, *Helv. Chim. Acta*, 1946, **29**, 573.

(52) N. DEFAY, *Thèse Paris*, 1948.

ou en 2). Le produit débromhydraté ( $F : 213^{\circ}-214^{\circ}$ ) conserve une fonction acide (indice d'acide) et une fonction lactone (indice de saponification, spectre I.-R.). D'après l'indice de saponification alcoolique au bain-marie, la lactone s'ouvre, mais le produit récupéré étant identique au produit initial, on doit penser que la lactone se referme sous l'action de l'acide.

*Nature de la lactone.* — La spectrographie I.-R. fait pencher en faveur d'une  $\delta$ -lactone. D'autre part, en faisant réagir l'hydrure double de lithium et d'aluminium, on obtient un triol ( $F : 119^{\circ}$ ) contenant deux fonctions alcools primaires dosables par acétylation pyridinée et une fonction alcool tertiaire qui ne l'est pas dans ces conditions. On constate par le spectre I.-R. que cette fonction est toujours existante dans le diacétate ( $F : 81^{\circ}-82^{\circ}$ ).

D'après ces résultats, la lactone se fermerait entre l'atome de carbone 10 et le carbonyle 8 ou entre l'atome de carbone 5 et le carbonyle 8. Or l'ozonolyse ne permet pas d'identifier l'acétone dans les fractions légères. La lactone doit donc se fermer entre l'atome 10 et le carbonyle 8.



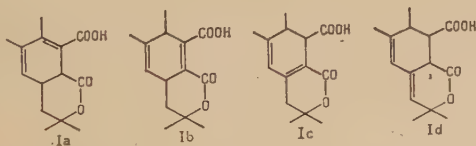
*Position des doubles liaisons.* — Il reste maintenant à indiquer la position des deux doubles liaisons dans ce produit débromhydraté. S'il n'y a pas eu déplacement de la double liaison déjà existante en  $C^4 - C^5$ , on a l'une des quatre formules :

Ia, si l'atome de brome était en 1 ;

Ib, s'il était en 1 ou en 2 ;

Ic, s'il était en 2 ou en 3 ;

Id, s'il était en 3.



Dans ces quatre cas, nous devrions trouver une bande dans le spectre U.-V. : système diénique et carbonyle conjugué (Ia, Ic) ; double liaison conjuguée avec les deux groupements carbonyles (Ib) ; ou, enfin, doubles liaisons conjuguées (Id).

Voici quelques nombres relevés dans l'article de Dorfman <sup>(53)</sup> sur les spectres U.-V. de stéroïdes :

— diènes hétéroannulaires (Id),  $\lambda_{\max}$  : 220-250 m $\mu$ ,  $\epsilon_{\max}$  : 5 000-15 000 ;

— système diénique conjugué avec un carboxyle (Ia),  $\lambda_{\max}$  : 295 m $\mu$ ,  $\epsilon_{\max}$  : 12 000 ;

— se rapprochant le plus de Ic, nous avons trouvé un système diénique hétéroannulaire conjugué avec un carbonyle de lactone,  $\lambda_{\max}$  : 271 m $\mu$ ,  $\epsilon_{\max}$  : 17 800 ;

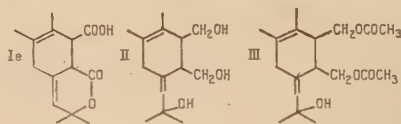
— il n'est pas fait mention et nous n'avons pas de références pour des produits du type Ib. Mais nous pouvons faire état de résultats donnés par des auteurs anglais <sup>(54)</sup> :

	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$		$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$	
	217 m $\mu$	10 300		225 m $\mu$	9 200	
	236	2 100		236,5	2 550	

Il est donc pratiquement certain que nous devrions avoir une bande dans l'U.-V. Or, au-dessus de 215 m $\mu$  (et à 216 m $\mu$ ,  $\epsilon$  n'est que 4 970), il n'y a pas de maximum perceptible.

Le spectre I.-R. de cet acide-lactone, les spectres U.-V et I.-R. du triol correspondant et de l'alcool-diester, n'indiquent pas non plus de conjugaison.

Dans la molécule étudiée, l'absence de conjugaison ne peut se concevoir qu'en admettant un déplacement en C<sup>5</sup> — C<sup>6</sup> de la double liaison initialement en C<sup>4</sup> — C<sup>5</sup> et fixation de l'atome de brome en C<sup>3</sup>. On écrit la formule Ie, celle du triol II et celle du diester III. Elles sont en accord



avec toutes les propriétés trouvées jusqu'à maintenant. La fonction acide réagit avec le diazométhane (ester, F : 118°) et on peut doser l'hydrogène mobile de la fonction lactone de l'ester (voir les résultats obtenus par B. Gastambide) <sup>(55)</sup>.

<sup>(53)</sup> L. DORFMAN, *Chem. Reviews*, 1953, 54.

<sup>(54)</sup> E. R. H. JONES, G. H. MANSFIELD et M. C. WHITING, *J. Chem. Soc., London*, 1956, 4076.

<sup>(55)</sup> B. GASTAMBIDE, *Comptes Rendus*, 1955, 241, 702.

Par action du brome dans le tétrachlorure de carbone, à température ordinaire, on fixe lentement deux atomes de brome seulement (F instantanée : 192°).

b) ETUDE DU RÉSIDU HUILEUX DE LA RÉACTION AVEC UN ÉQUIVALENT DE NBS. — Ce résidu huileux formant pratiquement la moitié des produits de la manipulation, nous essayons d'en étudier les constituants : nous saponifions d'abord l'huile bromée, puis nous estérifions par le sulfate de méthyle, en suivant exactement le mode opératoire décrit par M. Vilkas dans sa thèse<sup>(56)</sup>. Nous arrivons à séparer deux fractions dans les esters :

$E_{0,02}$  : 114°-115°, jaune pâle, visqueux. L'analyse montre qu'il s'agit du diester correspondant au dérivé maléique ou au dérivé isomérisé.

$E_{0,02}$  : 136°-138°, jaune très visqueux. De cette fraction, on retire des cristaux après un laps de temps de quelques mois (F : 158°). Il doit s'agir d'un isomère de l'ester-lactone correspondant à Ie (microanalyse, identité des bandes I.-R. des carbonyles et des doubles liaisons).

**Action de deux équivalents de NBS.** — On opère comme dans le cas précédent en doublant seulement la quantité de NBS. Le rendement en produit cristallisé peut atteindre 52 p. 100 (calculé en dérivé dibromé). Des recristallisations dans l'alcool et dans le mélange alcool-eau permettent de séparer :

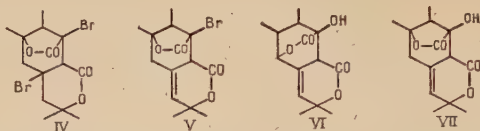
- la fraction I, la plus insoluble dans l'alcool, fondant nettement à 159°-160°, qui est le dérivé dibromé ;
- la fraction II, fondant mal à partir de 140° ;
- enfin, une petite proportion du dérivé monobromé étudié précédemment.

**FRACTION I.** — *Action de la potasse à froid.* — Le dérivé dibromé n'est pas acide mais il réagit à froid avec deux équivalents de potasse si on met celle-ci en excès. La microanalyse indique qu'il y a eu substitution de deux atomes d'hydrogène du dérivé maléique par deux atomes de brome et addition d'une molécule d'eau. La spectrographie I.-R. confirme la présence de deux cycles lactoniques : l'un à 5, l'autre à 6 chaînons. On peut lui attribuer la formule IV. On admet qu'un atome de brome se fixe en C<sup>3</sup> comme dans le dérivé monobromé ; la position du deuxième atome de brome reste hypothétique.

Le traitement par la potasse aqueuse à froid suivi d'acidification donne un dérivé monobromé (F : 174°). Ce produit est neutre, mais on constate la consommation d'un équivalent de potasse par un dosage en retour : après ce dosage, on récupère le même produit. D'après le

(56) M. VILKAS, *Thèse Paris*, 16 juin 1950, 24.

spectre I.-R., ce dérivé monobromé possède une  $\gamma$ -lactone et une  $\delta$ -lactone, V.



En résumé, l'action de la potasse aqueuse à froid sur le dérivé dibromé permet d'enlever une molécule d'acide bromhydrique et de doser une fonction lactone, l'acide refermant ensuite cette lactone.

Le même dérivé monobromé V (analyse, point de fusion, spectre I.-R., indice de saponification) s'obtient par action de la pyridine à ébullition sur le dérivé dibromé.

*Action de la potasse glycolique à 180°.* — La potasse glycolique à 180° permet la saponification du deuxième atome de brome; le produit débromhydraté qui cristallise après acidification, mais avec de très mauvais rendements, possède : une fonction alcool (acétylation pyridinée, I.-R.), et deux cycles lactoniques à six chaînons dont l'un est dosable à froid. On lui attribue la formule VI.

Par acétylation pyridinée, on obtient l'acétate (F : 125°), mais ceci n'est pas en désaccord avec la position de la fonction alcool tertiaire en  $\alpha$  de la fonction lactone.

*Action de la potasse aqueuse à 150°.* — Si le dérivé dibromé IV ou le dérivé monobromé V sont traités pendant 3/4 d'heure par la potasse aqueuse dans un tube scellé chauffé extérieurement à 150°, c'est un isomère de l'alcool-dilactone VI que l'on obtient (F : 245°). Dans ce cas, le spectre I.-R. indique que l'une des lactones est à 5 chaînons. Formule VII.

L'acétate de l'alcool fond à 185°.

**FRACTION II.** — *Action de la potasse aqueuse à froid.* — La saponification aqueuse à froid montre que cette fraction contient du dérivé dibromé IV et du dérivé monobromé (action d'un équivalent de NBS) : on obtient les deux produits V et le, déjà étudiés dans les traitements identiques des dérivés dibromé et monobromé.

*Action de la potasse glycolique à 180°.* — La saponification glycolique à 180° donne un produit débromhydraté, totalement différent de VI :

— Il se dissout à froid dans la potasse aqueuse N, cependant il n'est pas acide et l'indice de saponification pris en retour est pratiquement nul.

— Dans le spectre I.-R., il ne reste qu'une seule bande dans la région des carbonyles. Si ce carbonyle fait partie d'une lactone, la bande est déplacée vers les faibles fréquences (1 689  $\text{cm}^{-1}$ ).

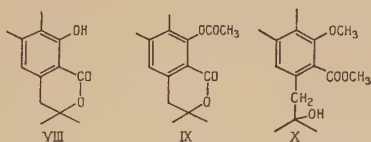


— Ce produit possède de plus un groupement hydroxyle dosable par acétylation pyridinée qui réagit avec le diazométhane : ceci est caractéristique des hydroxyles phénoliques.

On peut penser que le déplacement de la fréquence I.-R. du carbonyle est dû à une liaison hydrogène et attribuer ainsi au produit obtenu la formule VIII (famille de l'isocoumarine). Il existe alors une analogie avec le salicylate de *n*-butyle par exemple <sup>(57)</sup> : le carbonyle du système chélaté donne une bande à  $1\,675\text{ cm}^{-1}$ , alors qu'elle est normalement à  $1\,718\text{ cm}^{-1}$  dans le système ester conjugué. De son côté, le spectre de l'acétate de *n*-butyle montre : la bande normale de l'ester conjugué ( $1\,723\text{ cm}^{-1}$ ) et la bande de l'ester vinylique ( $1\,770\text{ cm}^{-1}$ ).

Dans un autre exemple <sup>(58)</sup>, le spectre de la méthoxymelléine (dihydro-3-4 méthoxy-8 méthyl-3 isocoumarine) a une bande à  $1\,716\text{ cm}^{-1}$  pour le carbonyle de la lactone conjugué avec le noyau aromatique.

Dans le phénol que nous avons obtenu, il y aurait une faible liaison hydrogène entre l'hydroxyle et le carbonyle ; d'ailleurs dans l'acétate IX (F :  $149^{\circ}$ ), on retrouve les deux bandes dans la région  $1\,700\text{ cm}^{-1}$  :  $1\,701\text{ cm}^{-1}$ , lactone conjuguée au noyau aromatique ;  $1\,754\text{ cm}^{-1}$ , ester vinylique.



Nous avons fait l'ester du phénol par action du diazométhane, mais ayant opéré avec une solution humide de diazométhane, la méthylation de l'hydroxyle a été accompagnée d'ouverture de la lactone avec estérification de l'acide ainsi formé (analyse, indice de méthoxyle, bandes I.-R. d'hydroxyle et de carbonyle). En adoptant la formule X, nous retrouvons dans l'éther (F :  $115^{\circ}$ ) la bande correspondant à l'ester conjugué au noyau aromatique :  $1\,706\text{ cm}^{-1}$ .

L'examen de la région  $1\,500\text{--}1\,600\text{ cm}^{-1}$  des spectres de nos produits est également compatible avec l'existence du noyau aromatique. Les dérivés salicyliques et anthraniliques ont trois bandes du noyau aromatique :  $1\,615$  et de  $1\,515$  à  $1\,495\text{ cm}^{-1}$ , pour le noyau ;  $1\,590\text{ cm}^{-1}$  pour le noyau avec système conjugué.

Les spectres I.-R. du dérivé hydroxylé, de son acétate et de son éther méthylique, donnent les résultats suivants :

<sup>(57)</sup> R. S. RASMUSSEN et R. R. BRATTAIN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 1073.

<sup>(58)</sup> J. BLAIR et G. T. NEWBOLD, *J. Chem. Soc.*, London, 1955, 2871.

— Dérivé hydroxylé : 1 615 et 1 580  $\text{cm}^{-1}$  ; nous n'avons pas de bande vers 1 500  $\text{cm}^{-1}$  (elle est peut-être annihilée par la bande intense du Nujol vers 1 460  $\text{cm}^{-1}$ ) ;

— Acétate : pic intense à 1 619  $\text{cm}^{-1}$  ; pic faible à 1 576  $\text{cm}^{-1}$  ; bande très faible vers 1 500  $\text{cm}^{-1}$  ;

— Ether : pics à 1 611, 1 567 et 1 508  $\text{cm}^{-1}$ .

Etudions maintenant les spectres U.-V. :

Dérivé hydroxylé . . . . .	$\lambda_{\text{max}}$ : 259 $\text{m}\mu$	$\epsilon$ : 10 120
	306	2 820
Acétate . . . . .	247	10 970
	290	1 540
Ether . . . . .	252	8 970
	300	2 900

Par analogie, nous avons noté dans la littérature les spectres de :

La méthyl-3 hydroxy-7 phtalide . . . . .	$\lambda_{\text{max}}$ : 232 $\text{m}\mu$	$\epsilon$ : 7 500 <sup>(58)</sup>
	298	4 700
L'acide salicylique. . . . .	234	7 600 <sup>(59)</sup>
	303	4 000
La méthoxymelléine . . . . .	246	6 500 <sup>(58)</sup>
	314	4 100

Il existe des réactions colorées caractéristiques des phénols : par exemple, la coloration généralement violette donnée avec le chlorure ferrique ; mais le produit est très insoluble dans l'eau et on ne peut rien conclure. Par contre, on obtient un colorant azoïque orangé.

La formule proposée VIII semble acceptable, mais il est délicat de trouver le mécanisme qui a fourni ce résultat. Cette réaction équivaut à un départ d'acide formique dans le dérivé débromhydraté (alcool-dilactone VI) que donne le dérivé dibromé pur sous l'action de la potasse glycolique. Une impureté (brome) a pu la catalyser.

**Action du brome sur le dérivé maléique de l'alloocimène.** — Pour avoir une étude plus complète de la bromuration du dérivé maléique, nous faisons réagir le brome en solution dans l'acide acétique. Nous opérons dans des conditions de température à peu près identiques (environ 15°) à celles de la réaction avec la NBS. L'addition du brome se fait assez lentement, jusqu'à réaction de deux atomes de brome par molécule de dérivé maléique et s'arrête ensuite.

Après des lavages à l'eau, le produit que l'on extrait avec un rendement inférieur à 20 p. 100 est semblable au dérivé dibromé précédem-

<sup>(59)</sup> R. F. REEKER et W. Th. NAUTA, *Rec. Trav. chim. P.-B.*, 1956, **75**, 279.

ment obtenu par action de deux équivalents de NBS sur le dérivé maléique : point de fusion,  $159^{\circ}$ ; action de la potasse aqueuse à froid donnant le dérivé monobromé V (F :  $173^{\circ}$ - $174^{\circ}$ ) : le mélange des deux dérivés différemment obtenus conserve le même point de fusion et les spectres I.-R. sont absolument superposables.

**Conclusion.** — La bromuration du dérivé maléique par la NBS ne nous a pas conduit au résultat attendu, mais il était cependant intéressant d'étudier les dérivés cristallisés obtenus dans les différentes manipulations. Nous avons rassemblé les résultats de ce chapitre dans les tableaux V et VI.

TABLEAU V.- ACTION D'UN ÉQUIVALENT DE NBS SUR LE DÉRIVÉ MALÉIQUE DE L'ALLOOCIMÈNE

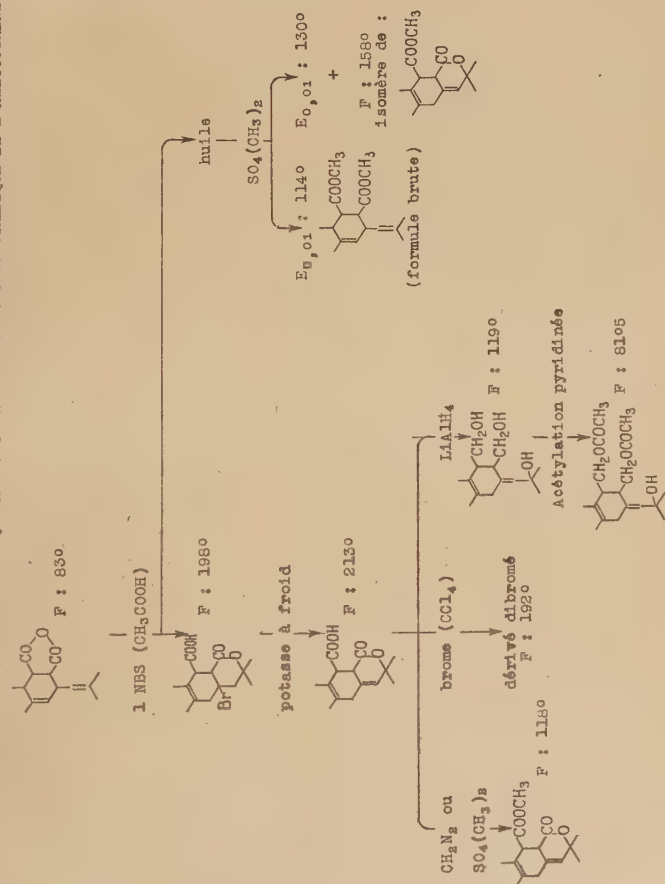
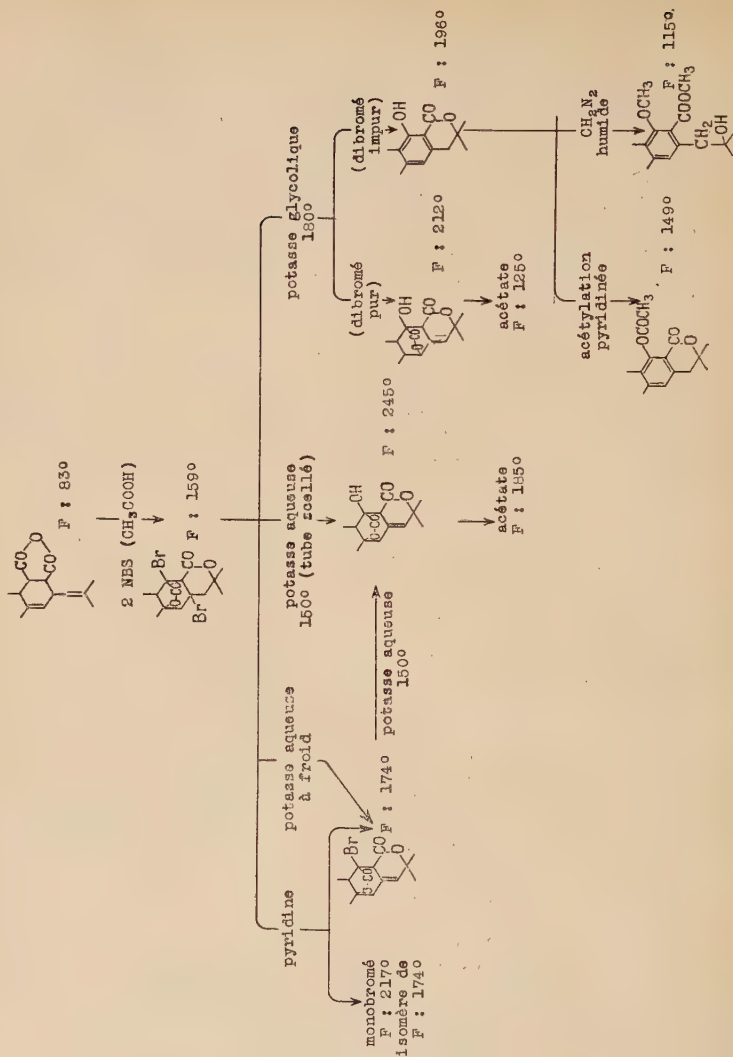


TABLEAU VI.- ACTION DE DEUX ÉQUIVALENTS DE NBS SUR LE DÉRIVÉ MALÉIQUE DE L'ALLOOCIMÈNE



## Partie expérimentale.

**Préparation du dérivé monobromé,  $C_{14}H_{19}O_4Br$ .** — 50 g de dérivé maléique sont dissous partiellement dans 125 cm<sup>3</sup> d'acide acétique glacial. Refroidir vers 15° sans cristalliser le solvant. Ajouter par petites portions en agitant 38 g de NBS. Maintenir la température vers 15°-20°.

A la fin de l'addition, le mélange devient homogène mais jaunit légèrement. Laisser 1/2 heure environ à la même température. Verser dans l'eau. Extraire avec 3 fois 300 cm<sup>3</sup> d'éther. Laver à l'eau pour éliminer la majeure partie de l'acide acétique. Evaporer l'éther sans chauffer (il n'est pas utile de sécher auparavant la solution étherée). Nous donnerons les résultats de deux manipulations qui sont en fait la moyenne de tous les résultats obtenus :

a) 22 g de dérivé monobromé brut ; 7,5 g de dérivé maléique récupéré. Rendement : 31 p. 100 (36,5 p. 100 en tenant compte de la récupération).

b) 31,5 g de dérivé monobromé brut. Rendement : 44,5 p. 100.

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 50,69 ; H, 5,93 ; Br, 24,17. — *Calc.* : C, 50,76 ; H, 5,78 ; Br, 24,13.

Indice d'acide : 158-165 (calc. 169, pour une fonction).

Indice de saponification à froid : 325 (calc. 338, pour 2 fonctions).

Indice de saponification alcoolique : 473, après 4 heures au bain-marie bouillant ; 503, après 8 heures au bain-marie (calc. 504 pour 3 fonctions).

**Débromhydratation : préparation de l'acide-lactone diéthylénique Ie**,  $C_{14}H_{18}O_4$ . — Saponification de 36 g de dérivé monobromé avec un excès de potasse aqueuse N/2 à N. Le produit est auparavant dissous dans un minimum d'acétone pour rendre le milieu homogène.

Acide-lactone, F : 212°-213° ; ne contient pas de brome.

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 67,28 ; H, 7,27. — *Calc.* : C, 67,18 ; H, 7,25.

Spectre U.-V. : pas de maximum.

Spectre I.-R. : bande de 2 734 à 2 545 cm<sup>-1</sup>, 1 698 cm<sup>-1</sup>, acide ; 1 755 cm<sup>-1</sup>,  $\delta$ -lactone  $\beta$ - $\gamma$  éthylénique ; 1 662 cm<sup>-1</sup>, doubles liaisons.

**Ester du produit débromhydraté**,  $C_{15}H_{20}O_4$ . — Estérification par le diazométhane.

Ester. F : 118° (alcool).

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 68,09 ; H, 7,73. — *Calc.* : C, 68,16 ; H, 7,63.

Spectre I.-R. : 1 755 cm<sup>-1</sup>,  $\delta$ -lactone  $\beta$ - $\gamma$ -éthylénique ; 1 727 cm<sup>-1</sup>, ester ; 1 658 cm<sup>-1</sup>, doubles liaisons.

Hydrogène mobile (solvant : xylène) : 0,2952 (calc. : 0,378) ; soit 78,1 p. 100.

**Réduction de l'acide-lactone Ie en triol II**,  $C_{14}H_{24}O_3$ . — Réduction de l'acide-lactone par l'hydrure double de lithium et d'aluminium.

A partir de 5 g, obtenu : 2,5 g de produit pur. Rendement : 52 p. 100.

Triol. F : 119° (méthanol-eau).



*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 69,86 ; H, 10,19. — *Calc.* : C, 69,96 ; H, 10,07.

*Spectre U.-V.* : pas de maximum.

*Spectre I.-R.* : vers 3320  $\text{cm}^{-1}$ , hydroxyles ; 1666  $\text{cm}^{-1}$ , doubles liaisons.

*Indice d'acétyle* : 486 (calc. 500, pour 2 hydroxyles).

***Estérification du triol en diester-alcool***, III,  $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_5$ . — Par acétylation pyridinée dans les conditions d'un dosage.

*Ester. F* : 81,05 (recristallisation lente dans tétrachlorure de carbone et éther de pétrole).

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 66,53 ; H, 8,69. — *Calc.* : C, 66,64 ; H, 8,70.

*Spectre I. R.* : 3520  $\text{cm}^{-1}$ , hydroxyle ; 1730  $\text{cm}^{-1}$ , esters.

***Action de 2 NBS sur le dérivé maléique : préparation du dérivé dibromé***, IV,  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Br}_2$ . — Même manipulation que pour la réaction avec 1 NBS. A la fin de l'addition, on voit en suspension de la succinimide qui n'est pas entièrement soluble dans la quantité d'acide acétique utilisée. De plus, vers la fin de l'addition, le mélange réactionnel rougit comme s'il y avait dégagement de brome, puis la coloration disparaît et le mélange redevient jaune. A partir de 50 g de dérivé maléique et 76 g de NBS, on obtient jusqu'à 44 g de produit blanc cristallisé (rendement : 52 p. 100, si on admet qu'il y a seulement du dérivé dibromé) après un lavage avec de l'éther froid.

Recristallisation dans alcool, puis dans alcool-eau.

*Fraction I*, *F* : 159°-160°.

*Fraction II*, fusion à partir de 145°.

*Fraction III*, fusion instantanée 198°, dérivé monobromé.

***Etude de la fraction I : propriétés du dérivé dibromé.***

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 40,85 ; H, 4,48 ; Br, 38,41. — *Calc.* : C, 41,00 ; H, 4,42 ; Br, 38,41.

*Spectre I.-R.* : 1777  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\gamma$ -lactone ; 1728  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta$ -lactone.

*Acidité* nulle.

**ACTION D'UN EXCÈS DE POTASSE A FROID.** — *Indice de saponification* : 283 (calc. pour 2 équivalents de potasse : 273).

*Dosage de brome dans les eaux-mères* : tr. 1,24 g pour 5,5 g de dérivé dibromé (calc. 1,12 g pour l'enlèvement d'un atome de brome).

*Produit obtenu, rendement* : 85 p. 100.

*Dérivé monobromé V*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{Br}$ . *F* : 174°.

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 51,03 ; H, 5,33 ; Br, 24,32. — *Calc.* : C, 51,08 ; H, 5,20 ; Br, 24,28.

*Spectre U.-V.* : pas de maximum.

Spectre I.-R. : 1801  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\gamma$ -lactone; 1758  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta$ -lactone  $\beta$ - $\gamma$  éthylique.

Indice d'acide nul.

Indice de saponification à froid : 175 (calc. pour 1 équivalent de potasse : 170). Après ce dosage, on récupère le produit de départ, F : 174°.

ACTION DE LA PYRIDINE. — 5 g de dérivé dibromé sont traités avec 5  $\text{cm}^3$  de pyridine sèche pendant 1/2 heure à ébullition. On obtient le même dérivé monobromé que précédemment, F : 174°.

Il semble qu'en diminuant la proportion de pyridine et en augmentant la durée d'ébullition, il y ait un phénomène secondaire à la débromhydratation.

1) 5 g de dérivé dibromé, 5  $\text{cm}^3$  de pyridine, ébullition 2 heures.

Obtenu : 0,1 g dérivé monobromé, F : 174°;

et 1,3 g d'un dérivé monobromé isomère, plus difficilement soluble dans l'éther, F : 217°, dont l'acidité est nulle et l'indice de saponification à froid 180.

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 51,17; H, 5,18; Br, 23,96. — Calc. : C, 51,08; H, 5,20; Br, 24,28.

Spectre U.-V. : pas de maximum. <sup>4</sup>

Spectre I.-R. : 1758  $\text{cm}^{-1}$ , épaulement à 1782  $\text{cm}^{-1}$ .

2) 8 g de dérivé dibromé, 3,5  $\text{cm}^3$  de pyridine, ébullition 2 heures. On obtient seulement l'isomère fondant à 217°.

ACTION DE LA POTASSE GLYCOLIQUE. — 5 g de dérivé dibromé, 3 g de potasse, 50  $\text{cm}^3$  de glycol sont chauffés 2 h. 1/2 à 175°. Après un traitement normal de saponification, on ne réussit à cristalliser que 0,2 g de produit, ne contenant pas de brome.

Dérivé débromhydraté VI,  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_5$ . F : 212°.

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 63,23; H, 7,02. — Calc. : C, 63,14; H, 6,81.

Spectre U.-V. : pas de maximum.

Spectre I.-R. : 3452  $\text{cm}^{-1}$ , hydroxyle; 1748  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta$ -lactone  $\beta$ - $\gamma$  éthylique; 1724  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta$ -lactone.

Indice d'acétyle : 210 (calc. : 225). Acétate, F : 125°. Rendement : 64 p. 100.

ACTION DE LA POTASSE AQUEUSE EN TUBE SCELLÉ. — 2,5 g de dérivé dibromé et une solution de 1,5 g de potasse dans 25  $\text{cm}^3$  d'eau sont mis dans un tube en Pyrex que l'on scelle. Chauffer 3/4 d'heure dans un four électrique porté à 150°. Le mélange réactionnel est jaune pâle. Après acidification, on retire 0,4 g de cristaux blancs, ne contenant pas de brome, qui se subliment rapidement à partir de 220° et dont le point de fusion instantanée est 245°. Rendement : 27,5 p. 100.

Dérivé débromhydraté VII,  $C_{14}H_{18}O_5$ .

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 63,20 ; H, 7,00. — *Calc.* : C, 63,14 ; H, 6,81.

Spectre I.-R. : 3 548  $cm^{-1}$ , hydroxyle ; 1 785  $cm^{-1}$ ,  $\gamma$ -lactone ; 1 751  $cm^{-1}$ ,  $\delta$ -lactone  $\beta$ - $\gamma$  éthylénique.

Indice d'acide nul.

Indice de saponification à froid : 220 (calc. pour 1 équivalent de potasse : 210,5).

Indice d'acétyle : 218 (calc. : 225). Acétate, F : 185°. Rendement : 78 p. 100.

Pour obtenir le même alcool-dilactone VIII, on peut traiter 3/4 d'heure à 150°, 2,5 g de dérivé monobromé V (F : 174°) avec une solution de 1,9 g de potasse dans 35  $cm^3$  d'eau. Obtenu : poids : 1,5 g. Rendement : 85 p. 100.

**Etude de la fraction II.** — ACTION DE LA POTASSE AQUEUSE A FROID. — On obtient en très faible quantité le dérivé débromhydraté Ie, F : 213°, étudié dans la réaction avec un équivalent de NBS puis saponification, mais surtout, comme dans le cas de la fraction I, le dérivé monobromé V, F : 174°.

ACTION DE LA POTASSE GLYCOLIQUE. — 5 g de la fraction II sont chauffés 2 heures à 178° avec une solution de 3 g de potasse dans 50  $cm^3$  de glycol. Après traitement complet, il reste 1,3 g de cristaux jaunâtres sans brome : tr. pour le dosage du brome dans les eaux-mères : 1,88 g (calc. pour l'enlèvement des deux atomes de brome : 1,95 g).

Par des recristallisations dans l'alcool et dans le mélange alcool-eau, on arrive à séparer l'acide-lactone Ie, F : 213° en très petite quantité et le phénol-lactone VIII, F : 196°.

Phénol-lactone VIII,  $C_{13}H_{16}O_3$ . — Cristallise en aiguilles dans l'alcool.

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 70,69 ; H, 7,54. — *Calc.* : C, 70,83 ; H, 7,32.

Spectre U.-V. : voir p. 342.

Spectre I.-R. : voir p. 340-341.

Acidité : 0,109 g se dissolvent dans 15  $cm^3$  de soude N mais le produit n'est pas acide. Il précipite par addition d'acide sulfurique avant la neutralisation.

Indice d'acétyle : 268 (calc. : 270).

Acétate du phénol, IX,  $C_{15}H_{18}O_4$ . F : 149°.

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 68,86 ; H, 7,02. — *Calc.* : C, 68,68 ; H, 6,92.

Spectre U.-V. : voir p. 342.

Spectre I.-R. : voir p. 341.

Ether du phénol X,  $C_{15}H_{22}O_4$ . F : 114°-115° (hexane).

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 67,53 ; H, 8,17 ; OCH<sub>3</sub>, 12,06. — Calc. : C, 67,64 ; H, 8,32 ; OCH<sub>3</sub>, 11,64.

Spectre U.-V. : voir p. 342.

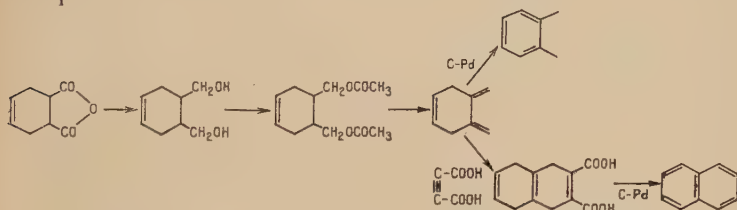
Spectre I.-R. : voir p. 341.

## CHAPITRE V

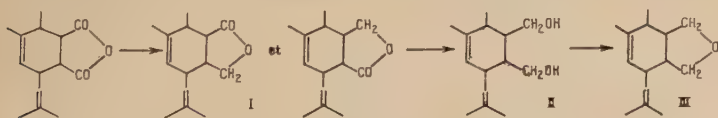
### Aromatisation du cycle du dérivé maléique de l'alloocimène.

L'action de la NBS se révélant un moyen inefficace pour aromatiser de façon simple le cycle du dérivé maléique, nous essayons plusieurs autres méthodes qui nous mèneront plus ou moins rapidement et plus ou moins complètement au résultat attendu.

**Aromatisation selon la méthode de Bailey.** — ACTION DE L'HYDRURE DOUBLE DE LITHIUM ET D'ALUMINIUM SUR LE DÉRIVÉ MALÉIQUE. — L'hydrure double de lithium et d'aluminium réduit la fonction anhydride en glycol et les deux fonctions alcools sont ensuite acétylées. Le diacétate pyrolysé selon la méthode de Bailey <sup>(60)</sup> permet d'obtenir un diméthylène cyclohexène substitué qui peut, soit être isomérisé en carbure aromatique par action du charbon palladié, soit servir de diène dans une synthèse diénique et conduire ensuite à des produits de la série naphthalénique. C'est la suite de réactions que Bailey a appliquées entre autres au dérivé maléique du butadiène.



La réduction du dérivé maléique de l'alloocimène se fait en deux étapes : dans la première, on obtient le mélange d'une lactone I (résultat d'une réduction incomplète) et du glycol attendu ; dans la deuxième, la lactone est réduite à son tour en glycol, II.



<sup>(60)</sup> W. J. BAILEY et J. ROSENBERG, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 73 ; W. J. BAILEY et R. L. HUDSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 670.

Dans la littérature, on trouve que l'anhydride phtalique donne directement le glycol (alcool phtalylique) avec un rendement de 87 p. 100 lorsque le solvant est l'éther et 99-100 p. 100 lorsque le solvant est le méthylal <sup>(61)</sup>. L'anhydride-1-2 diméthyl-4-5 phtalique donne également le glycol correspondant avec un rendement de 90 p. 100 <sup>(62)</sup>. Cependant, l'anhydride-1-2 diméthyl-3-6 phtalique est réduit en glycol par l'intermédiaire d'une lactone <sup>(63)</sup>. Buchta et Loew, auteurs de cette dernière manipulation, attribuent ceci à un encombrement stérique : un seul carbonyle pourrait former le complexe, à cause de la présence des groupements méthyls voisins.

L'empêchement stérique est certainement un facteur de la réaction mais il n'est pas un facteur unique. Dans les exemples suivants en effet, il ne peut être question du facteur stérique <sup>(64)</sup> :

— l'aldéhyde méthyl-2 hydroxy-4 benzoïque donne l'alcool correspondant avec un rendement de 31 p. 100 ; l'aldéhyde hydroxy-2 méthyl-4 benzoïque donne l'alcool avec un rendement de 62 p. 100 ;

— par contre, l'acide *p*-hydroxybenzoïque, l'ester éthylique et l'aldéhyde correspondants ne sont pas réduits en alcool. Les auteurs proposent ici la formation d'un complexe insoluble entre les corps réagissants.

Nous pensons que, dans le cas du dérivé maléique de l'alloocimène, les solubilités relatives des complexes formés sur un seul ou sur les deux carbonyles ont une forte importance. Lorsque nous mettons dans la suspension d'hydrure dans l'éther anhydre des petites particules de dérivé maléique, elles semblent se gonfler en donnant un complexe qui se redissout ensuite. Si on ajoute le dérivé maléique très lentement, le complexe volumineux se redissout facilement après chaque addition ; si on ajoute le dérivé très rapidement, le complexe n'arrive plus à se redissoudre. Peut-être pouvons-nous en déduire que la présence en trop grande quantité du premier complexe, insoluble, empêcherait la continuation de l'attaque par l'hydrure sur le deuxième carbonyle.

Avec une addition très lente, nous atteignons 76 p. 100 de rendement en glycol sur 89 p. 100 de produits récupérés ; alors qu'une addition très rapide peut au contraire accroître le rendement en lactone jusqu'à 77 p. 100 sur 91 p. 100 de produits récupérés. Parfois même nous n'isolons pas de glycol pur.

La lactone ( $E_{0,5}$  : 144°) se réduit facilement en glycol (Rendement : 93 p. 100). Le glycol ( $E_{0,5}$  : 156°) se déshydrate facilement en tétra-

<sup>(61)</sup> E. BERNATEK, *Acta Chem. Scand.*, 1954, **8**, 874.

<sup>(62)</sup> E. BUCHTA et G. SCHEUERER, *Chem. Ber. Gesels.*, 1956, **89**, 1002.

<sup>(63)</sup> E. BUCHTA et G. LÖW, *Liebigs Ann.*, **597**, 123.

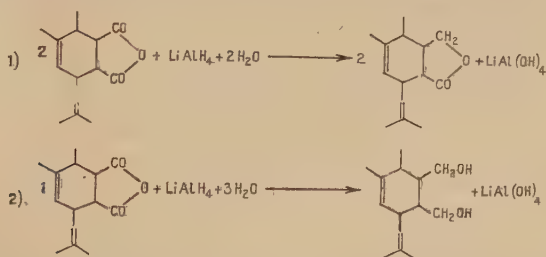
<sup>(64)</sup> E. G. PEPPIAT et R. J. WICKER, *Chem. and Ind.*, 1954, 932.



hydrofuranne substitué par chauffage avec de l'acide *p*-toluène sulfonique, III,  $E_{0,1}$  : 78°-79°.

La lactone et le glycol, mais surtout la lactone, sont difficiles à purifier par distillation : l'analyse de la lactone n'est pas bonne et, dans le spectre I.-R., on perçoit toujours assez nettement la bande du groupe hydroxyle.

Pour résumer l'action de l'hydrure double de lithium et d'aluminium, nous ne pouvons qu'écrire les deux formules globales suivantes :



ACÉTYLATION PYRIDINÉE DU GLYCOL. — L'acétylation pyridinée se fait normalement. Le rendement atteint 91 p. 100.

PYROLYSE DU DIACÉTATE. — La pyrolyse, par contre, n'est pas satisfaisante. En suivant le plus possible les conditions indiquées par Bailey (<sup>60</sup>), nous recueillons un pyrolysât dont le poids est inférieur de 16 p. 100 au poids de diacétate mis en réaction : il y a sans doute entraînement de vapeurs par le courant d'azote, non-condensation d'acide acétique et peut-être aussi dégagement de fractions légères si on envisage la possibilité de coupures de chaînes latérales. Dans les eaux de lavage du pyrolysât, nous récupérons seulement 63 p. 100 de la quantité théorique d'acide acétique calculée pour une pyrolyse totale.

Mais la distillation fractionnée ne nous donne pas de fractions pures : le point d'ébullition croît de 39° sous 12 mm à 77° sous 0,1 mm avant d'atteindre le point d'ébullition du produit de départ,  $E_{0,5}$  : 125° (5 p. 100). L'indice de réfraction croît également de 1,490 à 1,560. Les produits obtenus sont des carbures puisque les analyses indiquent des pourcentages d'oxygène allant de 0,2 à 2,5 p. 100. De plus, les indices de saponification sont trop faibles (60 pour la fraction  $E_{0,1}$  : 76°-77°) pour avoir affaire à un monoacétate intermédiaire, du moins en quantité appréciable.

Si nous avons obtenu un mélange de carbures, des réactions secondaires pouvant être dues à la présence de la chaîne latérale éthylénique, la quantité distillée (115 g en comptant le diacétate et les produits de polymérisation) est insuffisante pour une bonne séparation.

L'ozonolyse, en faisant apparaître du formol dans les fractions légè-

res, montre que nous avons dû obtenir une certaine quantité du carbure correspondant à la pyrolyse normale du diacétate (diméthylène-1-2 diméthyl-3-4 isobutylène-6 cyclohexène- $\Delta_4$ ). La fraction acide est brune et peu importante. La fraction neutre par contre est importante : la moitié environ est un liquide incolore, qui mérite une étude approfondie ; l'autre moitié brunit et se résinifie pendant la distillation.

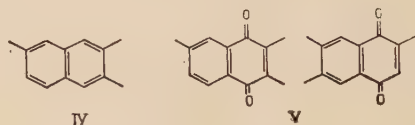
**Action de l'anhydride phosphorique sur le dérivé maléique.** — Par action de l'anhydride phosphorique, nous pensons obtenir directement le noyau aromatique. Certains produits tétrahydroaromatiques (adduits diéniques), chauffés avec ce réactif, perdent en effet deux molécules d'oxyde de carbone et une molécule d'eau avec formation de carbures aromatiques <sup>(65)</sup>. Ainsi l'anhydride-1-2 diméthyl-3-6 tétrahydrophtalique donne le *p*-xylène avec un rendement de 85 p. 100.

Dans notre cas, la chaîne latérale éthylénique provoque encore une réaction secondaire. Nous chauffons avec précaution vers 110°-120° le mélange réactionnel. La réaction s'emballe à cette température. Lorsqu'elle est calmée, nous continuons le chauffage, pratiquement jusqu'à cessation du dégagement gazeux. Le gaz dégagé, analysé dans un appareil d'Orsat, est constitué d'oxyde de carbone.

Nous récupérons environ 44,5 p. 100 de produit brut, et 29,7 p. 100 seulement après un premier fractionnement. Nous faisons trois fractions dans le distillat : 1) liquide,  $E_{15}$  : 90°-130° ; 2) solide,  $E_{15}$  : 155° ; 3) liquide, légèrement visqueux,  $E_{15}$  : 170°-185°. Les fractions 1) et 3) sont constituées d'un mélange de carbures dont les indices de réfraction croissent de 1,500 à 1,582.

Une portion du liquide passant à 99°-103° sous 15 mm ( $n_{20}$  : 1,506) possède en U.-V. un maximum à 272 m $\mu$  avec  $\epsilon$  : 660, mais l'analyse indique 2 p. 100 d'oxygène ; nous n'avons pas un carbure pur.

La fraction 2) par contre est bien étudiée. Après purification par cristallisation dans l'alcool ou par sublimation, nous identifions le triméthyl-2-3-6 naphthalène, IV <sup>(66)</sup> :



Analyse, point de fusion (102°), analyse et point de fusion du picrate, analyse du composé d'addition avec le trinitro-1-3-5 benzène.

<sup>(65)</sup> R. Ya. LEVINA et V. R. SKVARCHENKO, *Chem. Abstr.*, 1954, **48**, 9939; *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 1953, **91**, 95.

<sup>(66)</sup> *Elsevier's Encyclopædia of org. Chem.*, 142, 2845.

Spectre U.-V. de naphthalène :  $\lambda_{\max}$  à 229 et 275 m $\mu$ ; structure fine de 300 à 330 m $\mu$ ; log  $\epsilon$  : 5,04, 3,76 et 2,8.

Nous pouvons comparer avec le spectre du naphthalène : maxima à 220, 275 et 314 m $\mu$  avec des log  $\epsilon$  5,03, 3,7 et 2,4; il y a une structure fine assez importante à partir de 260 m $\mu$ . Les diméthyl et triméthyl-naphthalènes <sup>(67)</sup> ont un maximum vers 225-230 m $\mu$ , log  $\epsilon$  voisin de 5, et vers 275-280 m $\mu$  avec log  $\epsilon$  voisin de 4. Il y a de la structure fine vers 300-330 m $\mu$ , le log  $\epsilon$  moyen variant de 2,5 à 3.

Spectre I.-R. : les caractéristiques des naphthaléniques sont mal connues, mais nous retrouvons deux fréquences du noyau aromatique : 1 615 et 1 508 cm<sup>-1</sup>; la région 1 900-1 700 cm<sup>-1</sup> est complexe.

L'oxydation chromique donne un mélange des deux naphtoquinones V.

Spectre U.-V. : maxima à 255 et 340 m $\mu$ , inflexion à 270 m $\mu$ , avec des log  $\epsilon$  respectivement égaux à 4,36, 3,45 et 4,20.

Des naphtoquinones-1-4 ont également des maxima dans leurs spectres vers 250 et 330 m $\mu$  et une inflexion vers 260 m $\mu$  avec des log  $\epsilon$  d'environ 4,3, 3,5 et 4,1 <sup>(67)</sup> <sup>(68)</sup>. La diméthyl-2-3 naphtoquinone-1-4 a des maxima à 249, 267 et 330 m $\mu$ .

Spectre I.-R. : pic à 1 658 cm<sup>-1</sup> pour les carbonyles (fréquence pour deux carbonyles sur un même noyau : 1 690-1 660 cm<sup>-1</sup> <sup>(69)</sup> <sup>(70)</sup>); pic à 1 595 cm<sup>-1</sup>.

Nous ne donnons pas les points de fusion certains des deux naphtoquinones : la séparation est délicate aussi bien par cristallisation fractionnée dans l'alcool que par sublimation ou chromatographie sur alumine neutre. Dans l'*Elsevier's Encyclopædia of organic Chemistry*, nous trouvons deux références : Kruber <sup>(71)</sup> indique respectivement 103° et 72°-73°; Bergmann <sup>(72)</sup> indique 100° et 110°. Nous chromatographions le mélange des deux quinones (F : 65°-75°). La fraction éluee à l'éther de pétrole fond à 95°. A la première recristallisation dans l'alcool, nous obtenons 97°-99°, mais après plusieurs recristallisations, le point de fusion dépasse 110° sans se stabiliser.

La réaction globale de transformation du dérivé maléique en triméthyl-2-3-6 naphthalène s'exprime par le départ de deux molécules d'eau

<sup>(67)</sup> R. A. FRIEDEL et M. ORCHIN, *U. V. of aromatic Compounds*.

<sup>(68)</sup> R. A. MORTON et W. T. EARLAM, *J. org. Chem.*, 1941, 159.

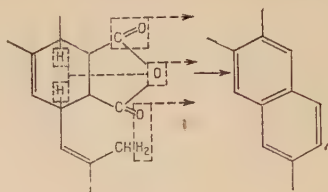
<sup>(69)</sup> M<sup>me</sup> M. I. JOSIEN et J. DESCHAMPS, *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 213.

<sup>(70)</sup> J. LECOMTE, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, 718.

<sup>(71)</sup> O. KRUBER, *Chem. Ber. Gesells.*, 1939, **72**, 1972.

<sup>(72)</sup> E. BERGMANN et F. BERGMANN, *J. org. Chem.*, 1938, **3**, 125.

et d'une molécule d'oxyde de carbone par molécule de dérivé maléique. Nous écrivons le schéma qualitatif :

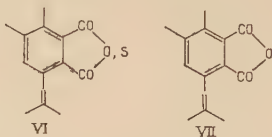


**Action du soufre sur le dérivé maléique.** — L'action du soufre est, avec celle du charbon palladié, une des méthodes les plus couramment utilisées pour la déshydrogénation d'un noyau hydroaromatique. Le soufre a l'avantage de permettre une opération à température plus basse qu'en utilisant le sélénium et produit moins de coupures alkyles que le sélénium. Par contre, il peut donner un produit principal contenant du soufre <sup>(73)</sup>.

Après avoir fait réagir le soufre sur le dérivé maléique de l'alloocimène (à raison d'un atome par molécule de dérivé), en portant la température jusqu'à 230°, nous traitons 10 minutes à 250° par du zinc en poudre pour essayer d'éliminer les composés soufrés. Nous isolons deux produits :

A) le premier précipite rapidement quand nous dissolvons dans l'éther le mélange réactionnel refroidi ;

B) le deuxième cristallise beaucoup plus lentement et après évaporation de cet éther.



A) Le produit cristallise en aiguilles très légèrement jaunâtres (F : 172°). Il possède une forte fluorescence : elle est violette dans l'éther et dans l'acétone, bleue dans l'alcool, en lumière visible ; en lumière U.-V., la fluorescence est indigo dans l'éther et dans l'acétone, et bleu-vert dans l'alcool. Le produit contient du soufre à raison d'un atome par molécule (microanalyse). Nous ne savons pas s'il s'agit d'une solution solide de soufre ou d'une molécule bien définie, mais le fait d'avoir résisté au traitement par la poudre de zinc serait en faveur de la deuxième hypothèse. La formule brute de ce produit est VI.

<sup>(73)</sup> L. F. FIESER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 4977.

Le spectre U.-V. possède 4 maxima.

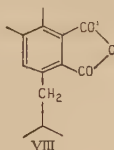
Le spectre I.-R. montre la présence de la fonction anhydride. Avec une suspension très concentrée dans le Nujol, on voit trois pics à 1620, 1591, 1554  $\text{cm}^{-1}$ .

B) Ce produit est, contrairement au précédent, très soluble dans les solvants usuels. Il reste jaune après plusieurs recristallisations dans l'alcool isopropylique (F : 106°-107°). Il ne contient pas de soufre (méthode de Lassaigne) et son analyse correspond à celle de l'anhydride-1-2 diméthyl-3-4 isobutylène-6 phtalique, VII (analyse ; spectre I.-R. : fonction anhydride et noyau aromatique).

Récemment, Jennen <sup>(74)</sup> a fait l'étude de la catalyse de l'action déshydrogénante du soufre par les ions persulfures ( $\text{S}^{--}$ ). Avec 10 p. 100 de sulfure de sodium (hydrate à 9  $\text{H}_2\text{O}$ ) par rapport au soufre, il obtient un dégagement d'acide sulfhydrique à partir de 140° et une amélioration du rendement horaire. En essayant cette méthode, nous constatons en effet un dégagement assez violent vers 150°, nous ne dépassons 170°-180° au cours de la réaction et nous n'obtenons que du produit 2) avec une amélioration notable du rendement (26 p. 100 au lieu de 4 p. 100 de ce produit sans addition de sulfure).

Le soufre aurait donc permis d'éliminer 2 molécules d'hydrogène par molécule de dérivé maléique. Le mécanisme doit être complexe, puisqu'en traitant une molécule de dérivé par deux atomes de soufre les rendements ne sont pas améliorés ; au contraire, les produits sont mêlés de soufre, ce qui rend leur purification plus difficile.

**Action du charbon palladié sur le dérivé maléique.** — La déshydrogénation par catalyse avec le charbon palladié a le grand avantage d'être une manipulation propre et de meilleur rendement. Dans les conditions où nous opérons (2 heures à 200°), la fonction anhydride reste intacte. Il y a déshydrogénation (on enflamme l'hydrogène dégagé) et en même temps la double liaison exocyclique rentre dans le cycle pour donner VIII, F : 90° (analyse ; spectre I.-R. : anhydride et noyau aromatique).

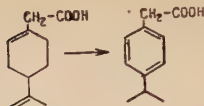


On peut trouver un cas à peu près analogue dans le travail de Mlle Clément <sup>(75)</sup> : par action du charbon palladié dans les mêmes conditions, elle a obtenu la réaction suivante :

<sup>(74)</sup> A. JENNEN, *Comptes Rendus*, 1955, **241**, 1581.

<sup>(75)</sup> Mlle G. CLÉMENT, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, **48**, 257.





### Partie expérimentale.

**Préparation du diméthyl-3-4 isobutylène-6 cyclohexène- $\Delta^4$  diol-1-2, II**  
**Action de l'hydrure double de lithium et d'aluminium sur le dérivé**  
**maléique de l'alloocimène.** — 1) *Addition rapide du dérivé maléique.*

— Suspension de 32,5 g d'hydrure dans 750 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre. Ajouter 100 g de dérivé maléique le plus rapidement possible d'après la violence de la réaction. Laisser à ébullition 6 heures. Le ballon est rempli d'une masse grise pulvérulente (complexe et excès de réactif). Traiter ensuite normalement.

Lactone, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. — E<sub>0,5</sub> : 144° ; n<sub>D</sub><sup>20</sup> : 1,511.

Poids : 72,5 g jusqu'au glycol.

Spectre I.-R. : 3536 cm<sup>-1</sup>, hydroxyle du glycol restant ; 1775 cm<sup>-1</sup>,  $\gamma$ -lactone ; 1662, 1640 cm<sup>-1</sup>, doubles liaisons.

Glycol, C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>. — E<sub>0,5</sub> : 156°. Poids : 14 g. Rendement : 14,6 p. 100.

Spectre I.-R. : autour de 3370 cm<sup>-1</sup>, hydroxyles ; 1775 cm<sup>-1</sup>, lactone restante ; 1654 cm<sup>-1</sup>, doubles liaisons.

2) *Addition lente du dérivé maléique.* — Suspension de 19 g d'hydrure dans 500 cm<sup>3</sup> d'éther. Addition de 60 g de dérivé maléique en 7 heures à température ambiante. Laisser une nuit et porter 3 heures à ébullition. Traiter ensuite normalement. Obtenu : 7 g, jusqu'au glycol. Glycol, 44 g. Rendement : 76,6 p. 100 (Pour faire cette manipulation, nous avons eu un hydrure très blanc qui devait être fraîchement préparé : cela pouvait lui conférer une activité plus grande).

3) *Transformation de la lactone en glycol.* — 36,25 g de lactone sont ajoutés goutte à goutte en 1 h. 1/2 à une suspension de 6 g d'hydrure dans 300 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre. Laisser une nuit sur le bain-marie. Traiter normalement. Obtenu : 0,5 g avant le glycol. Glycol : 34,5 g. Rendement : 93,5 p. 100.

Dans des manipulations identiques à 1) et 3), nous n'avons pas constaté d'amélioration de rendement en remplaçant l'éther par le tétrahydrofuranne.

**Acétylation pyridinée du glycol. Acétate du diméthyl-3-4 isobutylène-6 cyclohexène- $\Delta^4$  diol-1-2, C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>.** — On traite 176 g du glycol par un mélange de 180 cm<sup>3</sup> d'anhydride acétique et 350 cm<sup>3</sup> de pyridine sèche pendant 2 heures sur le bain-marie bouillant.

Obtenu : 220 g de diacétate. Rendement : 91 p. 100.  $E_{0,05}$  : 125°.

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 69,89; H, 9,09. — *Calc.* : C, 70,10; H, 9,15.

**Pyrolyse du diacétate.** — 220 g de diacétate coulent à raison d'une goutte toutes les deux secondes dans le tube à pyrolyse. Il est entraîné par un courant d'azote sec et sans oxygène (débit : 2 bulles par seconde dans le compte-bulles). L'ester et l'azote arrivent dans un tube vertical en verre, rempli d'hélices de verre, chauffé de façon à maintenir la température intérieure à 390°-410° durant la manipulation. Les vapeurs sont ensuite condensées.

Nous recueillons 185,5 g de pyrolysats, soit une perte de 16 p. 100. Les eaux de lavage sont diluées et le dosage d'acide acétique est effectué sur une partie : nous trouvons 63 p. 100 de la quantité d'acide acétique calculée pour la pyrolyse complète.

Une première distillation rapide, après lavage du pyrolysats, permet de recueillir 98 g de liquide depuis  $E_{12}$  : 75° jusqu'à  $E_{0,05}$  : 130°. Il y a 16 g de résidu. A la troisième distillation, nous fractionnons ainsi :

1.	$E_{12}$ :	39°- 42°	Poids :	2,5 g	
2.		43°- 67°		3,25	$n_{20}$ : 1,495
3.		68°- 91°		6,5	1,500
4.		92°-101°		5,5	1,518
5.	$E_{0,1}$ :	58°- 59°		20,75	1,530
6.		59°- 72°		17	1,542
7.		72°- 77°		16,5	1,560
8.	$E_{0,05}$ :	120°-130°		6	

Soit au total 78 g de liquide distillé. Les fractions sont colorées en jaune. La fraction 5) qui semblerait avoir un point d'ébullition fixe a l'analyse suivante : C, 88,30; H, 10,17, que nous ne pouvons pas interpréter.

**Action de l'anhydride phosphorique sur le dérivé maléique. Obtention du triméthyl-2-3-6 naphthalène,  $C_{13}H_{14}$ .** — Mettre dans un ballon 46,8 g (2/10 mole) de dérivé maléique et 28,4 g (2/10 mole) d'anhydride phosphorique. Agiter à la main pour mélanger les deux poudres. Purger l'appareil à l'azote. Chauffer très précautionneusement, surtout après fusion du dérivé maléique (83°), jusqu'à ce qu'en un point apparaissent des fumées blanches (110°). La réaction s'emballe à ce moment ; elle est difficilement contrôlable : la température monte rapidement à 180°-200°, quelquefois même jusqu'à 240°. Laisser la réaction se calmer et maintenir la température à 170°-180° jusqu'à cessation de dégagement gazeux notable (1/2 h.).

**ÉTUDE DES GAZ.** — Le volume des gaz dégagés est 3,3 l. (calc. 5 litres pour un dégagement d'une molécule d'oxyde de carbone par molécule

de dérivé). Une fraction des gaz est recueillie dans un gazomètre au cours du dégagement violent de façon qu'il n'y ait plus l'azote mis pour purger l'appareil avant la réaction. L'analyse de ce gaz dans un appareil d'Orsat indique : 0 p. 100  $\text{CO}_2$ , 1,5 p. 100  $\text{O}_2$ , 90 p. 100  $\text{CO}$ . La présence d'oxygène étant due à une petite entrée d'air dans le gazomètre, il y a 6 p. 100 d'azote. Total analysé : 97,5 p. 100 des gaz, ce qui correspond aux erreurs d'expérience.

Les gaz dégagés sont donc constitués uniquement d'oxyde de carbone. Ceux qui n'ont pas servi à l'analyse sont absorbés dans du chlorure cuivreux ammoniacal (25 g de chlorure cuivreux, 70 g de chlorure d'ammonium et 200  $\text{cm}^3$  d'eau).

ETUDE DU MÉLANGE RÉACTIONNEL. — Faire une distillation brutale du mélange noir obtenu ; 14,5 g passent jusqu'à 200° sous 15 mm. Laver ce distillat au bicarbonate, sécher et distiller.

*Fraction I* :  $E_{15}$  : 80°-130°, liquide, 3 g.

*Fraction II* :  $E_{15}$  : 130°-170°, surtout 155°; se prend en masse, 5 g.

*Fraction III* :  $E_{15}$  : 170°-185°, liquide visqueux, 1,5 g.

Au total, 29,7 p. 100 de produits distillés.

*Fraction II*. — Refroidir dans la carboglace. Par cristallisations et filtrations répétées, on retire la majeure partie des cristaux.

Redistiller le filtrat : une petite portion cristallise encore ; faire les filtrations comme précédemment.

Au total : 3 g de solide. Rendement : 9,4 p. 100.

Triméthyl-2-3-6 naphthalène,  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}$ . — Cristallisation dans l'alcool. Sublimation facile (80°, sous pression normale ; 50° sous 0,05 mm).  $F$  : 102°.

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 91,83. — Calc. : C, 91,71.

Spectre U.-V. :  $\lambda_{\text{max}}$  229  $\text{m}\mu$ ,  $\log \varepsilon$  : 5,04 ( $\varepsilon$  : 110 650) ;  $\lambda_{\text{max}}$  275  $\text{m}\mu$ ,  $\log \varepsilon$  : 3,76 ( $\varepsilon$  : 5 790) ; structure fine :  $\lambda_{\text{max}}$  309, 316, 323  $\text{m}\mu$ ,  $\log \varepsilon$  : 2,78, 2,52, 2,83 ( $\varepsilon$  : 530, 330, 670).

Spectre I.R. : voir p. 353.

Picrate,  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_3$ , orangé,  $F$  : 127° (recristallisé dans l'alcool en chauffant à peine).

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 57,36 ; H, 4,58. — Calc. : C, 57,14 ; H, 4,29.

Dérivé d'addition avec le trinitro-1-3-5 benzène,  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}_3$ , jaune citron,  $F$  : 137°-138° (alcool).

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 59,78 ; H, 4,64. — Calc. : C, 59,53 ; H, 4,47.

Oxydation chromique du triméthyl-naphthalène : selon Kruber (71).

Oxydation de 1 g dans l'acide acétique. Obtenu : 0,9 g de petites aiguilles jaunes, F : 65°-75°.

Triméthyl-2-3-6 naphtoquinone-1-4 et triméthyl-2-6-7 naphtoquinone-1-4,  $C_{13}H_{12}O_2$ . — Après une seule recristallisation dans l'alcool, on fait les spectres U.-V. et I.-R.

Spectre U.-V. : voir p. 353.

Spectre I.-R. : voir p. 353.

Chromatographier le reste sur alumine neutre. A l'éther de pétrole, on élue une fraction, F : 95°. Une recristallisation dans l'alcool donne F : 97°-99°. Après plusieurs recristallisations, on donne à l'analyse le produit le moins soluble dans l'alcool (F : 119°) qui est d'après Kruber la triméthyl-2-3-6 naphtoquinone-1-4.

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 77,99 ; H, 6,50. — *Calc.* : C, 77,98 ; H, 6,64.

**Action du soufre sur le dérivé maléique.** — 1) *Action du soufre sans addition de sulfure de sodium.* — Dans un ballon surmonté d'un condenseur, mettre 10 g de dérivé maléique et 1,35 g de soufre. Chauffer dans un bain métallique porté à 170°. Monter progressivement la température à 230°. Le dégagement gazeux est modéré. Laisser 1/2 heure à 250°. Après addition de poudre de zinc, chauffer encore 10 minutes à 250°. Dissoudre dans l'éther le mélange réactionnel refroidi.

Produit VI : produit contenant du soufre,  $C_{14}H_{14}O_3S$ . — Ce produit précipite assez rapidement après addition de l'éther.

Poids : 2,25 g. Rendement : 8,5 p. 100. F : 172° (hexane).

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 64,08 ; H, 5,50 ; O, 18,64. — *Calc.* : C, 64,11 ; H, 5,36 ; O, 18,30.

Fluorescence : solution dans l'éther et dans l'acétone, violette ; dans l'alcool, bleue. En lumière U.-V., solution dans l'éther et dans l'acétone, indigo ; dans l'alcool, bleu-vert.

Spectre U.-V. :  $\lambda_{\max}$  224, 273, 317, 358 m $\mu$ , log  $\epsilon$  : 4,23, 4,24, 3,70, 3,86 ( $\epsilon$  : 16 890, 17 610, 2 950, 7 270).

Spectre I.-R. : 1 835, 1 779  $\text{cm}^{-1}$ , anhydride ; 1 620, 1 554 et 1 591  $\text{cm}^{-1}$ .

Produit VII : anhydride-1-2 diméthyl-3-4 isobutylène-6 phtalique,  $C_{14}H_{14}O_3$ . — Après séparation du produit VI, nous évaporons la majeure partie de l'éther et mettons à la glacière. Nous essorons après une journée et lavons légèrement les cristaux à l'isopropanol. Nous évaporons ce solvant et remettons à la glacière pour récupérer les cristaux le plus complètement possible. Après plusieurs recristallisations dans l'isopropanol, avec acticarbone et même agitation avec du nickel Raney, on obtient un produit jaune pâle.

F: 106°-107°. Poids: 1 g. Rendement: 4 p. 100. Sublimation facile à 90°-100° sous 15 mm. Très grande solubilité dans tous les solvants organiques usuels.

*Anal.* : Tr. : 73,20 ; H, 6,42. — Calc. : C, 73,02 ; H, 6,13.

Spectre U.-V. :  $\lambda_{\max}$  225, 260, 346 m $\mu$ , log  $\epsilon$  : 4,27, 4,21, 3,52 ( $\epsilon$  : 18 610, 16 310, 3 350).

Spectre I.-R. : 1 838 et 1 775 cm<sup>-1</sup>, anhydride ; 1 634 et 1 491 cm<sup>-1</sup>, noyau aromatique ; 1 568 cm<sup>-1</sup>, noyau aromatique avec système conjugué.

2) *Action du soufre avec addition de sulfure de sodium.* — Mettre 25 g de dérivé maléique, 3,4 g de soufre et 0,5 g de sulfure de sodium (hydrate à 9H<sub>2</sub>O) dans le ballon à réaction. Chauffer doucement dans un bain métallique. Vers 150°, nous observons un démarrage brutal de la réaction. Nous chauffons 1 heure à 170°-180°. En traitant le mélange réactionnel comme précédemment, nous ne séparons que des cristaux du produit VII. Poids : 6,5 g. Rendement : 26 p. 100.

*Action du charbon palladié sur le dérivé maléique. Préparation de l'anhydride-1-2 diméthyl-3-4 isobutyl-6 phthalique*, VIII, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. — Porter 5 g de dérivé maléique et 1,25 g de charbon palladié à 5 p. 100 pendant 2 heures à 190°-200°.

Obtenu : cristaux blancs, 4,7 g. Rendement : 95 p. 100. F: 90° (alcool-eau).

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 72,30 ; H, 6,93. — Calc. : C, 72,39 ; H, 6,94.

Spectre U.-V. :  $\lambda_{\max}$  226, 264, 325 m $\mu$ . log  $\epsilon$  : 4,57, 3,91, 3,54 ( $\epsilon$  : 37 160, 8 190, 3 490) : inflexion à 316 m $\mu$ , log  $\epsilon$  : 3,50 ( $\epsilon$  : 3 160).

Spectre I.-R. : 1 851 et 1 770 cm<sup>-1</sup>, anhydride ; 1 627, 1 486 cm<sup>-1</sup>, noyau aromatique ; 1 591 cm<sup>-1</sup>, noyau aromatique avec système conjugué ; 1 804 cm<sup>-1</sup>, influence des substituants (?).

## CHAPITRE VI

### Synthèses diéniques à partir de l'alloocimène.

*Action de l'acide fumarique.* — Dans la série des premiers travaux sur la synthèse diénique, Alder et Stein ont trouvé que le cyclopentadiène n'additionne pas l'acide fumarique <sup>(76)</sup>. D'autre part, Dilthey et Henkels <sup>(77)</sup> obtiennent le même produit avec l'acide fumarique

<sup>(76)</sup> K. ALDER et G. STEIN, *Liebigs Ann.*, 1934, **514**, 203.

<sup>(77)</sup> W. DILTHEY et S. HENKELS, *J. prakt. Chem.*, 1937, 85.

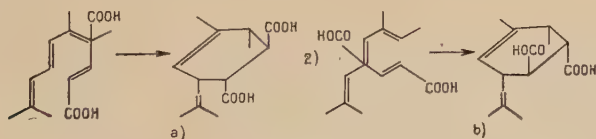


qu'avec l'anhydride maléique dans le cas de l'acécyclone. D'où l'idée longtemps admise que la forme trans d'un diénophile ne s'additionne pas, ou bien que l'acide fumarique s'isomériserait facilement en acide maléique sous l'action de la chaleur.

Or, bien au contraire, l'acide fumarique s'additionne comme tel sur un diène conjugué <sup>(78)</sup> (1) : il donne la forme trans de l'adduct et l'anhydride maléique la forme cis. Ceci constitue d'ailleurs une illustration du principe de Diels-Alder admettant la cis-addition du diène sur la double liaison du diénophile. Des Américains <sup>(78)</sup> (2) obtiennent même un résultat plus satisfaisant avec l'acide fumarique en travaillant sur le vinyl-1 naphthalène : la réaction est plus lente mais le rendement en adduct monomère est plus élevé et il y a moins de copolymères qu'avec l'anhydride maléique.

Nous n'avons trouvé au sujet de la condensation alloocimène-acide fumarique qu'un brevet américain dans lequel ne sont pas notées les caractéristiques du produit de condensation monomère ; ce brevet est pris en vue de faire du condensat une matière première pour la fabrication de résines <sup>(79)</sup>. Ils traitent l'alloocimène en milieu aqueux avec un excès d'acide fumarique, en présence d'hydroquinone. La réaction se fait à l'autoclave à 200° en 1/2 heure.

Dans notre travail, nous opérons avec un excès d'alloocimène, 5 jours à reflux dans du dioxanne. Nous atteignons un rendement de 74 p. 100 en adduct (calculé par rapport à l'acide fumarique). Son point de fusion est 240°. Pour essayer d'écrire une formule dans l'espace du diacide obtenu, il faut se rappeler que, dans le cas de l'acide fumarique, l'addition n'est pas sélective avec un diène normal (p. 321) : la concentration des doubles liaisons est la même dans les deux positions de l'acide fumarique. Mais dans le cas de l'alloocimène, la troisième double liaison est peut-être susceptible d'influencer l'orientation du diénophile en donnant une préférence au schéma 1) pour donner les acides a) et b) avec légère prédominance de a) : encore faut-il admettre dans ce cas que l'influence prolongée de la température (110°) ne modifie pas l'orientation.



**Action de l'acétylène dicarboxylate de méthyle.** — Nous avons d'abord voulu faire réagir l'acide acétylène dicarbonique sur l'allooci-

<sup>(78)</sup> (1) W. E. BACHMAN et L. B. SCOTT, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 1458 ;

<sup>(2)</sup> *id.*, 1462.

<sup>(79)</sup> L. P. LANA et C. H. PARKER, *U. S. Pat.* 2 444 263, 29 juin 1948.

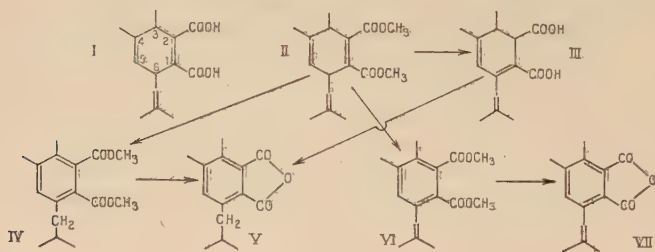
mène en vue d'obtenir le diacide I. Nous pensions, avec les deux doubles liaisons cycliques et la double liaison exocyclique, obtenir une aromatisation plus facile qu'avec le dérivé maléique. N'ayant pas réussi cette condensation, nous travaillons avec l'ester diméthylque de l'acide. La réaction se fait sans solvant, en présence d'un excès de carbone, en chauffant une trentaine d'heures au bain-marie bouillant. L'adduct, liquide visqueux, jaune pâle, distille à  $178^{\circ}$  sous 17 mm. Le spectre U.-V. ne possède qu'une inflexion à  $228\text{ m}\mu$  due à la conjugaison des deux groupements esters avec la double liaison (formule II). Les réactions anormales données par ce nouvel adduct nous conduisent à une série de manipulations.

SAPONIFICATION DE II. — La saponification alcoolique ne donne pas l'acide correspondant : les spectres U.-V. et I.-R. présentent une forte conjugaison, absente dans l'ester.

U.-V. : bande large avec  $\lambda_{\text{max}}$  :  $303\text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon$  : 3,92 ( $\epsilon$  :  $8.275$ ).

I.-R. : trois pics intenses peuvent être attribués à trois doubles liaisons conjuguées :  $1656$ ,  $1631$  et  $1572\text{ cm}^{-1}$ .

Il doit donc y avoir migration d'une double liaison au moins. Dans le cas de l'acide comme dans celui de l'ester, l'acétone est abondamment présente dans les fractions légères d'ozonolyse. Le groupement isobutylène reste intact. C'est donc une double liaison cyclique qui a migré et sans doute la double liaison  $C^1 - C^2$  (formule III). L'ester II par contre reste inchangé sous l'action de l'acide sulfurique dilué, à  $70^{\circ}$ .



ACTION DU CHARBON PALLADIÉ SUR L'ESTER II. — L'ester IV obtenu après action du charbon palladié à 5 p. 100 sur l'ester II a des propriétés différentes : le point d'ébullition reste pratiquement le même ; l'indice de réfraction est plus élevé ( $1,518$  au lieu de  $1,502$ ) et le spectre U.-V. présente l'inflexion à  $283\text{ m}\mu$ . L'analyse ne permet pas de savoir s'il y a eu déshydrogénation ou simplement isomérisation dans la réaction :  $C_{16}H_{22}O_4$ . C, 69,04 ; H, 7,97. —  $C_{16}H_{20}O_4$ . C, 69,54 ; H, 7,65. Pour étudier la formule, nous préférons passer à l'acide.

SAPONIFICATION DE L'ESTER IV. — Le résultat de la saponification n'est pas un acide mais un anhydride V ( $F$  :  $90^{\circ}$ ), que nous identifions

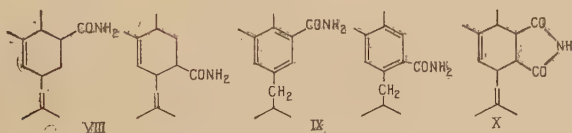
avec un produit étudié dans le chapitre précédent : produit de l'action du charbon palladié sur le dérivé maléique lui-même. Nous en concluons que l'ester II s'est simplement isomérisé en ester IV (voir p. 355 et 360).

**ACTION DU SOUFRE SUR L'ESTER II ET SAPONIFICATION DE L'ESTER VI.** — Nous observons un dégagement d'acide sulfhydrique dans l'action du soufre sur l'ester II. L'ester VI est distillé après la réaction et agitation sur nickel Raney, puis soumis à la saponification alcoolique. Nous identifions le produit obtenu VII avec l'anhydride de déshydrogénation du dérivé maléique sous l'action du soufre (voir p. 355 et 360).

**ACTION DU CHARBON PALLADIÉ SUR LE DIACIDE III.** — Nous obtenons de l'anhydride V et un autre dérivé F : 100°-101°, dont le spectre U.-V. présente deux maxima à 235 et 288 m $\mu$  avec des log  $\epsilon$  approximativement 6 700 et 1 600. Le spectre I.-R. indique la présence d'une fonction acide et l'analyse indique qu'il y a eu décarboxylation partielle du diacide III en acide diméthyl-3-4 isobutyl-6 benzène carboxylique-1 ou 2.

**Action de l'acrylamide sur l'alloocimène.** — Dans le cas de la condensation alloocimène-acrylamide, la synthèse diénique perd également son caractère stéréospécifique <sup>(80)</sup>. Nous obtenons le mélange VIII, qui se déshydrogène sous l'action du charbon palladié pour donner le mélange IX.

L'hydrolyse acide (BrH) donne les acides correspondants (F : 130°-131°). On pourrait essayer de chromatographier les esters pour déterminer les proportions des deux constituants dans les mélanges.



**Formation de l'imide correspondant au dérivé maléique de l'alloocimène.** — En fin de ce travail, nous citerons une réaction effectuée sur le dérivé maléique. Nous chauffons le dérivé maléique dans l'acide acétique en présence de carbonate d'ammonium <sup>(81)</sup>. Nous maintenons l'ébullition jusqu'à cessation de dégagement d'ammoniac. Après évaporation de l'acide acétique, nous obtenons l'imide correspondante X (F : 94°).

<sup>(80)</sup> J. MEEK, R. MERROW, D. RAMEY et S. CRISTOL, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 5563.

<sup>(81)</sup> H. KWART et I. BURCHUK, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 3094.

## Partie expérimentale.

**Action de l'acide fumarique sur l'alloocimène.** — Maintenir 5 jours à ébullition un mélange de 5 g d'acide fumarique, 10 g d'alloocimène, 100 cm<sup>3</sup> de dioxanne et quelques paillettes d'hydroquinone. Evaporer le solvant sous pression réduite, agiter avec une solution de bicarbonate de sodium et extraire pour éliminer l'alloocimène en excès. La fraction acide est filtrée à chaud pour laisser l'acide fumarique en solution.

Obtenu : 8 g de produit brut. Rendement : 74 p. 100. F : 240° (alcool-eau).

Diacide, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 66,60 ; H, 7,95. — Calc. : C, 66,64 ; H, 7,99.

Indice d'acide : 432 (calc. : 444,4).

**Action de l'acétylène dicarboxylate de méthyle. Ester II, C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>.** — Laisser 40 heures sur le bain-marie bouillant un mélange de 15 g d'acétylène dicarboxylate de méthyle, 30 g d'alloocimène et quelques paillettes d'hydroquinone. Distiller.

E<sub>18</sub> : jusqu'à 170°. Poids : 18 g.  $n^{20}_D$  : 1,528 ; mélange alloocimène en excès et ester II.

Ester II : liquide visqueux. E<sub>18</sub> : 178° ; E<sub>3</sub> : 146° ; E<sub>0,01</sub> : 120°-123°. Poids : 22 g. Rendement : 75 p. 100.

$n^{20}_D$  : 1,502.

Spectre U.-V. : inflexion à 228 mμ, log ε : 3,96 (ε : 9 100).

SAPONIFICATION DE L'ESTER II EN DIACIDE III : ACIDE DIMÉTHYL-3-4 ISOBUTYLÈNE-6 CYCLOHEXADIÈNE-1-5 DICARBOXYLIQUE-1-2, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. — Saponification alcoolique de 3,5 g d'ester II.

Obtenu : 2,5 g de cristaux. Rendement : 79,5 p. 100. F instantanée : 210° (acétone-eau) ; les cristaux sont blancs mais ils jaunissent à l'air.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 67,30 ; H, 7,34. — Calc. : C, 67,18 ; H, 7,25.

Spectre U.-V. : bande étalée avec  $\lambda_{\max}$  : 303 mμ, log ε : 3,92 (ε : 8 275).

Spectre I.-R. : bande de 2 705 à 2 495 cm<sup>-1</sup>, 1 691 et 1 674 cm<sup>-1</sup>, carboxyles ; 1 656, 1 631, 1 572 cm<sup>-1</sup>, doubles liaisons conjuguées.

Indice d'acide : 429 (calc. : 448).

ACTION DU CHARBON PALLADIÉ SUR L'ESTER II. — Chauffer 8 g d'ester II et 2 g de C — Pd à 5 p. 100 2 heures à 175° et 1 heure à 215°.

Obtenu : ester IV. Poids : 6,5 g. Rendement : 81 p. 100. E<sub>0,03</sub> : 123° ;  $n^{20}_D$  : 1,518.

Spectre U.-V. : inflexion à 283 mμ, log ε : 3,33 (ε : 2 160).

SAPONIFICATION DE L'ESTER IV EN ANHYDRIDE-1-2 DIMÉTHYL-3-4 ISOBUTYL-2 PHTALIQUE V. — 11 g de diester IV sont soumis à la saponification alcoolique.

Obtenu : 5,25 g de produit brut. Rendement : 53 p. 100.

F : 90° (alcool-eau). Mélange avec l'anhydride de déshydrogénation du dérivé maléique par le charbon palladié, F : 89°-90°.

Spectres U.-V. identiques (voir p. 360).

ACTION DU SOUFRE SUR L'ESTER II ET SAPONIFICATION DE L'ESTER VI EN ANHYDRIDE-1-2 DIMÉTHYL-3-4 ISOBUTYLÈNE-6 PHTALIQUE VII. — Manipulation identique à celle décrite pour l'action du soufre sur le dérivé maléique (p. 359), avec 10 g d'ester II et 1,15 g de soufre. Après une première distillation, on agite sur nickel Raney pour éliminer la coloration due au soufre.

Obtenu : 2 g. Rendement : 18 p. 100. Liquide jaune très pâle,  $E_{0,03}$  : 125°-130°.

Par saponification alcoolique, nous obtenons des cristaux jaune clair. F : 106°-107° (alcool isopropylique). Aucune dépression pour le point de fusion du mélange avec le produit de déshydrogénation du dérivé maléique sous l'action du soufre.

ACTION DU CHARBON PALLADIÉ SUR LE DIACIDE III. — Traitement de 4,5 g de diacide III par 1,1 g de charbon palladié 2 heures à 190°-200°. Obtenu : 0,9 g de cristaux blancs.

Par des recristallisations dans le mélange acétone-eau, nous isolons :

1) F : 89°, anhydride V, identité des points de fusion et des spectres I.-R.

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 72,35 ; H, 7,06. — Calc. pour  $C_{14}H_{16}O_3$  : C, 72,39 ; H, 6,94.

2) F : 100°-101°.

Spectre U.-V. :  $\lambda_{\max}$  : 235 et 288 m $\mu$  ; log  $\epsilon$  approximativement : 3,8 et 3,2 ( $\epsilon$  : 6 700 et 1 600).

Spectre I.-R. : 2 728 à 2 597  $\text{cm}^{-1}$ , 1 698  $\text{cm}^{-1}$ , carboxyle ; 1 615, 1 580  $\text{cm}^{-1}$ , noyau aromatique.

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 75,47 ; H, 8,69. — Calc. pour  $C_{13}H_{18}O_2$  : C, 75,69 ; H, 8,80.

**Action de l'acrylamide sur l'alloocimène.** — Maintenir à reflux pendant 3 jours, 4 g d'alloocimène (2 fois la quantité théorique), 1 g d'acrylamide, 20  $\text{cm}^3$  de méthanol et quelques paillettes d'hydroquinone. Il reste une masse solide après évaporation du solvant. Extraire plusieurs fois à l'eau bouillante pour obtenir 1,1 g de cristaux blancs.

Rendement : 38 p. 100. F : 139°-140° (alcool-eau). Spectre U.-V. : pas de maximum.



**Déshydrogénation de l'adduct alloocimène-acrylamide par le charbon palladié en amide aromatique**,  $C_{13}H_{19}ON$ . — Traiter 1,15 g d'adduct avec 0,3 g de  $C-Pd$  2 heures à  $210^{\circ}$ - $230^{\circ}$ .

Obtenu : 0,830 g de cristaux blancs après un lavage à l'éther. Rendement : 72 p. 100.

F :  $162^{\circ}$ - $164^{\circ}$ , aiguilles (alcool). Sublimation facile.

Spectre U.-V. : inflexion à  $232\text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon$  : 3,81 ( $\epsilon$  : 6 560);  $\lambda_{\max}$  :  $277\text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon$  : 2,88 ( $\epsilon$  : 760).

Spectre I.-R. :  $3300$ ,  $3170\text{ cm}^{-1}$ , —NH— :  $1640\text{ cm}^{-1}$ , carbonyle ;  $1615\text{ cm}^{-1}$ , pouvant être attribué à —NH<sub>2</sub> et au noyau aromatique ;  $1561\text{ cm}^{-1}$ ,  $1504\text{ cm}^{-1}$ , noyau aromatique.

**Formation de l'imide du dérivé maléique**,  $C_{14}H_{19}O_2N$ . — Chauffer à douce ébullition : 5 g de dérivé maléique, 4 g de carbonate d'ammonium et 8 cm<sup>3</sup> d'acide acétique, jusqu'à cessation du dégagement d'ammoniac. Après évaporation de l'acide acétique, il reste une huile brune d'où on extrait une petite quantité de cristaux.

F :  $94^{\circ}$ , paillettes blanches (eau ou mieux alcool-eau).

Anal. : Tr. p. 100 : 71,82 ; H, 8,40 ; N, 5,99. — Calc. : 72,07 ; H, 8,21 ; N, 6,00.

Spectre I.-R. :  $3202$ ,  $3057\text{ cm}^{-1}$ , —NH— ; bande de  $2809$  à  $2714\text{ cm}^{-1}$  ; pics à  $1780$  et  $1703\text{ cm}^{-1}$ , sans doute dus aux carbonyles.

## CONCLUSION

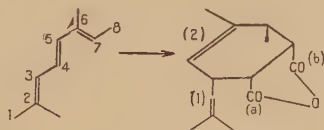
Nous avons essayé de confirmer, dans ce travail, que l'alloocimène, par la conjugaison de ses trois doubles liaisons, est une source de recherches pleines d'intérêt. C'est d'ailleurs une matière première facilement accessible : l'industrie livre depuis quelques années un mélange de terpènes à 60 p. 100 d'alloocimène, et nous l'obtenons nous-mêmes rapidement au laboratoire par pyrolyse de l' $\alpha$ -pinène à  $460^{\circ}$ - $470^{\circ}$  avec un débit horaire de 800 cm<sup>3</sup>. Le rendement est de 40 p. 100.

L'acide perbenzoïque ne donne pas avec l'alloocimène la réaction normale avec formation d'époxyde. Nous avons une addition du peroxyde sur la double liaison  $C^6-C^7$ . Le monoester du glycol formé est saponifié, hydrogéné, puis le glycol saturé est coupé par le tétracétate de plomb en méthyl-6 heptanone-2 et acétaldéhyde.

Nous avons inversement fait la synthèse du glycol saturé : diméthyl-3-7 octane diol-2-3, à partir de la méthylheptanone en passant par l'éthynylcarbinol correspondant.

Ce glycol, par déshydratation sur acide oxalique, donne un mélange en quantités à peu près égales d'alcool éthylénique et de cétone saturée : diméthyl-3-7 octanone-2. La méthylheptanone, au moyen de la cyanhydrine, nous permet de faire la synthèse de cette cétone.

Dans le cas de synthèses diéniques à partir de l'alloocimène, les condensations se font en  $C^4-C^7$ , le carbone étant sous la forme géométrique trans  $C^4$ —trans  $C^6$ . Si nous additionnons l'anhydride maléique, l'application des règles d'Alder conduit à la configuration suivante pour l'adduct :



La double liaison extérieure au groupe diène-diérophile (1) confère à cet adduct des propriétés intéressantes : rappelons l'étonnante facilité de lactonisation du dérivé maléique.

Après la saponification aqueuse à froid, le carbonyle (a) forme une lactone par cyclisation avec la double liaison (1). Par ébullition avec de l'acide sulfurique dilué, le carbonyle (b) forme une deuxième lactone par cyclisation avec la double liaison (2).

Cette propriété nous a empêchés d'aromatiser le cycle du dérivé maléique par bromuration et débromhydratation. Par action d'une molécule de NBS dans l'acide acétique, un atome d'hydrogène est substitué par un atome de brome ; simultanément, la fonction anhydride s'ouvre en donnant un acide et une  $\delta$ -lactone (a et 1). L'étude du produit débromhydraté : ozonolyse, spectrographie U.-V. et I.-R., conduit à admettre la migration de la double liaison (2).

Par action de deux molécules de NBS sur une molécule de dérivé maléique, il y a substitution de deux atomes d'hydrogène par deux atomes de brome ; la fonction anhydride s'ouvre également et cette fois deux lactones se forment ( $\delta$ -lactone, 1 et a ;  $\gamma$ -lactone, 2 et b).

La potasse aqueuse à froid et la pyridine à ébullition enlèvent une molécule d'acide bromhydrique au dérivé dibromé, et on retrouve intactes les deux lactones après acidification.

La potasse aqueuse en tube scellé à 150° saponifie le deuxième atome de brome et on retrouve encore intactes les deux lactones.

La potasse glycolique à 180° saponifie le deuxième atome de brome comme dans le cas précédent, mais on trouve que la  $\gamma$ -lactone est transposée en  $\delta$ -lactone.

Lorsque le dérivé dibromé est impur, la débromhydratation totale sous l'action de la potasse glycolique à 180° s'accompagne d'une décar-

bonylation et d'une déshydratation (soit globalement un enlèvement d'acide formique) et le dérivé résultant est un phénol-lactone de la famille de l'isocoumarine.

Nous avons alors essayé d'aromatiser le cycle du dérivé maléique par d'autres méthodes. Par l'action de l'hydrure double de lithium et d'aluminium, l'anhydride est réduit en glycol, avec formation intermédiaire de lactone. Le glycol est acétylé puis pyrolysé. La pyrolyse ayant donné un mélange complexe de carbures, nous n'avons pas effectué l'aromatisation finale par action du charbon palladié.

L'anhydride phosphorique permet d'enlever de l'oxyde de carbone et de l'eau à des anhydrides tétrahydrophtaliques pour avoir directement des carbures aromatiques. Avec le dérivé maléique de l'alloocimène, il y a effectivement départ d'oxyde de carbone et d'eau. Nous obtenons un mélange de carbures liquides et un carbure solide, que nous identifions avec le triméthyl-2-3-6 naphthalène.

Le soufre déshydrogène le dérivé maléique. Sans addition de sulfure de sodium, nous obtenons deux produits : l'un contient du soufre, l'autre est un anhydride phtalique substitué (anhydride-1-2 diméthyl-3-4 isobutylène-6 phtalique) et correspond à une déshydrogénation complète du noyau.

Sous l'action du charbon palladié, la double liaison exocyclique du dérivé maléique rentre dans le cycle ; il y a simultanément déshydrogénation et nous obtenons l'anhydride-1-2 diméthyl-3-4 isobutyl-6 phtalique.

Pour terminer, nous effectuons quelques synthèses diéniques à partir de l'alloocimène. L'acétylène dicarboxylate de méthyle s'additionne sur l'alloocimène. Par saponification de l'ester ainsi obtenu, une double liaison cyclique migre et vient en conjugaison avec les deux autres. Par action du soufre sur le même ester puis saponification et par action du charbon palladié puis saponification, nous obtenons respectivement les anhydrides obtenus par action du soufre et du charbon palladié sur le dérivé maléique lui-même.

L'acide fumarique et l'acrylamide s'additionnent également sur l'alloocimène.

Tableau des fréquences obtenues dans les spectres I.-R. <sup>(82)</sup>.

ANHYDRIDE			Pages
1 851, 1 770 cm <sup>-1</sup>			360
1 843, 1 770			331
1 838, 1 775			360
1 835, 1 779			359
ACIDE <sup>(83)</sup> <sup>(84)</sup>			
2 734 à 2 545 cm <sup>-1</sup> , 1 698 cm <sup>-1</sup>			345
2 734 à 2 545	1 684	Carbonyle de lactone en $\gamma$ .	332
2 795 à 2 550	1 680	Carbonyle de lactone en $\gamma$ et hydroxyle en $\gamma'$	334
2 770 à 2 540	1 715	Acide $\alpha$ -alcool	319
2 770 à 2 540	1 690	Acide $\alpha$ - $\beta$ éthylénique	318
2 780 à 2 600 cm <sup>-1</sup> , 1 717 à 1 694 cm <sup>-1</sup>		} $\gamma$ -diacides	334
2 770 à 2 600	1 694		332
2 760 à 2 600	1 717 et 1 694		333
2 750 à 2 570	1 717 à 1 703		334
2 750 à 2 550	1 703 et 1 680		333
2 705 à 2 495	1 691 et 1 674 cm <sup>-1</sup>	$\gamma$ -diacide avec un système diénique conjugué	364
2 730 à 2 600 cm <sup>-1</sup> , 1 698 cm <sup>-1</sup>		monoacide aromatique	365
$\gamma$ -LACTONE			
1 760 cm <sup>-1</sup>			334
1 775			356
1 777			346
		} $\gamma$ -lactones $\alpha$ -bromées.	
1 801			347
1 785 cm <sup>-1</sup>		$\gamma$ -lactone $\alpha$ -hydroxylée.	348
$\delta$ -LACTONE			
1 698 cm <sup>-1</sup> (fréquence faible)			334
1 707			332
1 720			334
1 728			346
1 724		$\delta$ -lactone $\alpha$ -hydroxylée.	347
1 748 cm <sup>-1</sup>			347
1 751			348
1 753		} $\delta$ -lactones $\beta$ - $\gamma$ -éthyléniques.	339
1 755			345
1 758			347
1 689		Liaison hydrogène	340
1 701		$\delta$ -lactone conjuguée avec un noyau aromatique	341

<sup>(82)</sup> L. J. BELLAMY, *The I. R. Spectra of complex Molecules*, Methuen and Co., London.

<sup>(83)</sup> S. G. FLETT, *J. Chem. Soc.*, London, 1951, 962.

<sup>(84)</sup> O. D. SHREVE et M. R. HEETHER, *Anal. Chem.*, 1950, 1499.

## ESTER

1 720 $\text{cm}^{-1}$	}	Esters méthyliques . . . . .	339
1 727			345
1 731			346
1 706			341
1 754		Ester conjugué au noyau aromatique . . . . .	341
		Ester vinylique . . . . .	341

## ALCOOL

3 277 $\text{cm}^{-1}$	}	Tertiaires . . . . .	341
3 350			334
3 420			319
3 432			347
3 520			346
3 373		Primaire . . . . .	356
3 321		Primaire et tertiaire . . . . .	346
3 425		Phénol . . . . .	341

## DOUBLE LIAISON

1 654 $\text{cm}^{-1}$	. . . . .	356
1 658	. . . . .	345, 339
1 662	. . . . .	345
1 662, 1 640 $\text{cm}^{-1}$	. . . . .	356
1 666 $\text{cm}^{-1}$	. . . . .	346
1 667, 1 636 $\text{cm}^{-1}$	. . . . .	331
1 656, 1 631, 1 572 $\text{cm}^{-1}$ ,	trois doubles liaisons conjuguées. . . . .	364

## NOYAU AROMATIQUE

1 634, 1 568, 1 491 $\text{cm}^{-1}$	}	noyau avec fonctions conjuguées.	360
1 627, 1 591, 1 486			360
1 620, 1 591, 1 554			359
1 619, 1 576, bande vers 1 500			342
1 615, 1 561, 1 504			366
1 615, 1 580			342, 365
1 611, 1 561, 1 508			342
1 615, 1 508, naphthalène substitué . . . . .			353

## AMIDE (PRIMAIRE)

(1) 3 300, 3 170, (2) 1 640, (3) 1 615 $\text{cm}^{-1}$	366
3 360, 3 160, 1 640, 1 610 . . . . .	318
(1) Vibrations d'élongation NH (lié)	
(2) Vibrations d'élongation CO	
(3) Vibrations de déformation $\text{NH}_2$	

## IMIDE

3 202 et 3 057, 2 809 à 2 714 $\text{cm}^{-1}$ , 1 780 et 1 703 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	366
--	-----



# HYDROCARBURES

## INDÉNOFLUORÉNIQUES ORTHOQUINOIDES.

### RECHERCHES

#### EN RAPPORT AVEC LEUR AUTOXYDATION <sup>(\*)</sup>

Par ANDRÉ LE BERRE

#### INTRODUCTION

La formation de peroxydes cycliques par fixation d'oxygène moléculaire sur les diènes conjugués est très généralement considérée comme une réaction spécifiquement photochimique, à la suite des travaux de Ch. Dutraisse et de ses collaborateurs, notamment sur la photooxydation des acènes <sup>(1)</sup>. L'on suppose habituellement que le rôle de la lumière dans cette réaction pourrait être de provoquer le découplément des liaisons du diène en un état diradicalique réagissant ensuite avec l'oxygène :



S'il en est bien ainsi, l'obtention d'un peroxyde cyclique par photooxydation d'un diène conjugué peut être assujettie à deux propriétés de ce diène : la faculté qu'ont les doubles liaisons d'être activées par la lumière en un état diradicalique et leur place dans la molécule qui doit leur permettre de donner avec l'oxygène un cycle stable à cinq ou six chaînons. Il devrait être possible, par suite, d'obtenir des peroxydes cycliques, par autoxydation non photochimique, à partir de composés

---

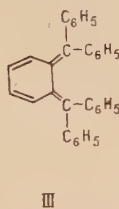
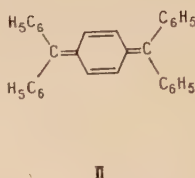
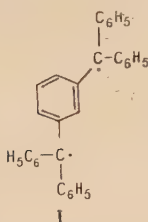
(\*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le titre de docteur de l'Université (mention sciences) et soutenue le 8 janvier 1957.

(1) Ch. DUFRAISSE, La photooxydation, Conférence au XIV<sup>e</sup> Congrès International de Chimie pure et appliquée, Zürich, juillet 1955, *Experientia Supplementum*, II, 27.

diéniques particuliers, de structure convenable, pour lesquels l'on pourrait concevoir l'existence, avant toute photoactivation, d'un état diradicalique fondamental :



Des hydrocarbures susceptibles d'exister, tout au moins partiellement, sous une forme diradicalique sont principalement les quinodiméthanés et les composés apparentés dérivés du diphenyle, du terphényle etc... Toutefois parmi ces hydrocarbures seuls les dérivés méta, tels que (I), possèdent un net paramagnétisme et sont par suite des diradicaux vrais. Les dérivés para, tels que (II), qui ne sont pas ou seulement très peu paramagnétiques sont cependant considérés comme des *biradicaloïdes*, c'est-à-dire *comme des composés capables d'exister partiellement sous forme diradicalique dans une proportion variable suivant la température*, du fait de la faible valeur de l'énergie de transition nécessaire au passage de l'état fondamental paraquinoidé à l'état activé diradicalique <sup>(2)</sup>. Quant aux dérivés ortho, tels que (III), qui seuls sont, de par leur structure de diènes conjugués, aptes à former des peroxydes cycliques, ils ne sont pas connus, probablement par suite d'une trop grande instabilité, ainsi qu'en témoignent par exemple les résultats des essais de préparation du tétraphényl orthoxylylène (III) <sup>(3)</sup>.



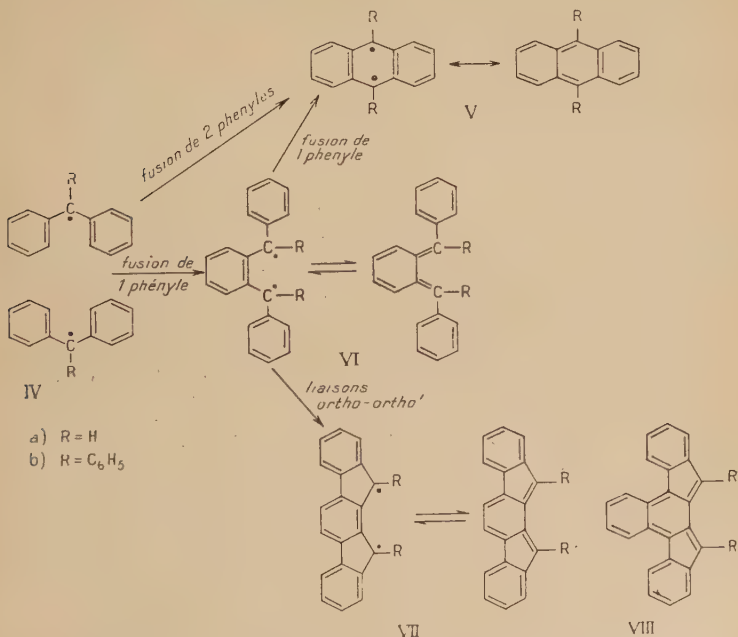
On a pensé que certains composés dérivant des orthoquinodiméthanés pourraient être préparés et seraient capables de présenter ce caractère biradicaloïde, tel qu'il est défini plus haut, et par suite seraient aptes à se transformer facilement en une forme diyle pouvant fixer l'oxygène « en pont » pour donner un peroxyde cyclique. Le choix s'est porté sur les hydrocarbures orthoquinoides indénofluoréniques (VIIa et VIIb) qui peuvent être considérés comme dérivant l'un du diphenylquinodiméthane (VIa) et l'autre du tétraphénylquinodiméthane (VIb) par liaisons ortho-ortho' de deux phényles sur le phénylène. Ces cyclisations

<sup>(2)</sup> Voir à ce sujet : B. PULLMAN et A. PULLMAN, *Les théories électroniques de la chimie organique*, Masson et Cie, 1952, 304 et les références citées.

<sup>(3)</sup> G. WITTIG et M. LEO, *Ber.*, 1931, 64, 2395.

supplémentaires laissent la possibilité de prévoir encore des formes diradicaliques, et devraient notamment avoir pour effet d'augmenter la stabilité par accroissement de la résonance.

D'autre part, on peut faire ressortir les analogies structurales existant entre les indénofluorènes (VII) et les anthracènes (V), ces deux types d'hydrocarbures pouvant être eux-mêmes considérés encore comme dérivant respectivement du diphenyl- et du triphénylméthyle (IVa et IVb). Rappelons, en effet, que la structure du mésodiphénylanthracène (Vb) a déjà été envisagée comme provenant de la mise en commun de deux phényles de deux molécules de triphénylméthyle (IVb), conception qui avait permis de prévoir la photooxydabilité de cet anthracène mésodiphénylé (\*); il va de soi que la formule de l'anthracène lui-même (Va) peut être envisagée d'une manière analogue comme dérivant de celle du diphenylméthyle (IVa). Enfin, si l'on considère que la mise en commun de deux molécules de diphenyl- ou de triphénylméthyle est effectuée par fusion d'un seul phényle, on aboutit respectivement au diphenyl- et au tétraphényl-orthoquinodiméthane (VIa et VIb), desquels on peut passer à l'indénofluorène (VIIa) et au diphenyl-indénofluorène (VIIb) par liaisons ortho-ortho' de deux phényles sur le phénylène, comme on l'a dit ci-dessus.



(\*) Ch. DUFRAISSE et A. ÉTIENNE, *C. R.*, 1935, 201, 280.

Les recherches ont donc été orientées vers la préparation de l'indéno [2,1-*a*] fluorène (VIIa) (\*) et de son dérivé diphenylé en 11.12 (VIIb), et elles ont été étendues au benzologue correspondant : le benzo [*c*] indéno [2,1-*a*] fluorène (VIIIa) (\*), et à son dérivé diphenylé en 13.14 (VIIIb), ces deux derniers corps étant susceptibles de présenter un état diradicalique plus prononcé par suite de l'annellation supplémentaire pouvant avoir une influence marquée sur la résonance de la molécule.

Au cours de ces travaux nous avons été amenés à préparer un certain nombre de dérivés dihydroindéno- et benzoindénofluoréniques, dont nous décrirons les propriétés les plus marquantes. Ces composés, qui peuvent être considérés naturellement comme des bisfluorènes, se rapprochent par leur stabilité et par leurs propriétés des dérivés fluoréniques les plus simples.

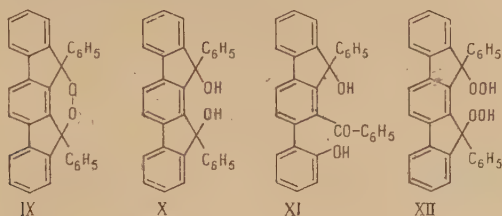
La stabilité constatée de ces dérivés dihydroindénofluoréniques rend compte de la difficulté que l'on a rencontrée pour obtenir les corps à structure orthoquinoïde correspondants. Ainsi, l'indéno [2,1-*a*] fluorène (VIIa) et son benzologue (VIIIa) n'ont pu être isolés, probablement en raison de leur trop grande réactivité. Un effet stabilisant prévisible est obtenu lorsque les hydrogènes des cycles pentagonaux de ces hydrocarbures sont remplacés par des phényles : le diphenyl-11.12 indéno [2,1-*a*] fluorène (VIIb), en particulier, s'est révélé assez stable pour pouvoir être isolé à l'état cristallisé, mais son benzologue (VIIIb), par contre, l'est beaucoup moins et il n'a pu être caractérisé qu'en solution, aussitôt après sa formation.

Quoique le diphenyl-11.12 indéno [2,1-*a*] fluorène (VIIb) ne soit pas un biradical vrai, par suite de l'absence de paramagnétisme, il peut être considéré comme un biradicaloïde, car il est autoxydable en solution (benzène, par exemple) à l'obscurité complète, et d'autant plus rapidement que la température est plus élevée. Cette autoxydation qui s'effectue avec absorption d'une seule molécule d'oxygène ne conduit toutefois qu'à un produit non cristallisé, formé probablement par un mélange complexe de peroxydes polymérisés, au lieu du peroxyde cyclique (IX) attendu. Quelques réactions permettent de supposer cependant qu'il y a d'abord formation de ce peroxyde cyclique (IX) qui serait très instable. C'est ainsi que l'autoxydation du diphenylindénofluorène (VIIb), trop rapide pour être inhibée par les antioxygènes en milieu neutre, conduit, avec certains de ces corps, qui réagissent comme donneurs d'hydrogène, au diol correspondant (X) dont la formation s'interprète facilement par transformation du peroxyde cyclique (IX) formé auparavant. D'autre part, si l'autoxydation est effectuée en milieu acide faible (acide acétique), elle fournit le benzoyl-1 ortho-

---

(\*) Voir la nomenclature au début du premier chapitre.

hydroxyphényl-2 phényl-9 hydroxy-9 fluorène (XI) dont la structure a été déterminée spécialement et qui peut également être considéré comme un produit de transformation du peroxyde (IX).



En vue de confirmer l'instabilité de ce peroxyde (IX), ou tout au moins sa transformation en milieu acide, l'on a appliqué une réaction préconisée par Criegee<sup>(\*)</sup> pour obtenir certains peroxydes cycliques (action du tétracétate de plomb sur des bishydroperoxydes appropriés) au cas du bishydroperoxyde (XII) préparé par le procédé classique (perhydro-sur le dérivé dibromé correspondant). L'on a, en fait, obtenu la même hydrocétone (XI) que par autoxydation en milieu acide de l'hydrocarbure (VIIIb), ce qui fournit un argument supplémentaire en faveur de la formation transitoire du peroxyde cyclique (IX) dans cette autoxydation.

Quant au diphenyl-13.14 benzo [c] indéno [2,1-a] fluorène (VIIIb), quoique extrêmement instable, il donne néanmoins un certain nombre de réactions montrant qu'il se comporte vis-à-vis de l'oxygène d'une manière analogue à son benzologue inférieur (VIIb).

En définitive, le but initial de ce travail qui était la recherche de composés diéniques particuliers possédant un caractère biradicaloïde, puis l'obtention par autoxydation non photochimique des peroxydes cycliques correspondants, n'a pu être que partiellement atteint. En effet, des hydrocarbures indénofluoréniques orthoquinoïdes que nous avons choisi de préparer dans ce dessein seuls ont pu être obtenus les dérivés diphenylés (VIIb et VIIIb), dont l'un à l'état cristallisé. Les propriétés de ces hydrocarbures d'un type nouveau permettent de les considérer effectivement comme des biradicaloïdes; en particulier ils se sont révélés autoxydables même en l'absence de lumière. Toutefois il n'a pas été possible d'isoler les peroxydes cycliques tels que (IX) attendus. Nous avons cependant obtenu un certain nombre de résultats d'après lesquels on peut considérer comme très vraisemblable la formation de ces peroxydes cycliques lors de l'autoxydation des composés (VIIb et VIIIb).

(\*) R. CRIEGEE, *Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1952, Vol. 8, 61 (voir également réf. 31).



L'ensemble de ce travail a été divisé en deux chapitres :

*Chapitre premier.* — Indénofluorènes et benzoindénofluorènes.

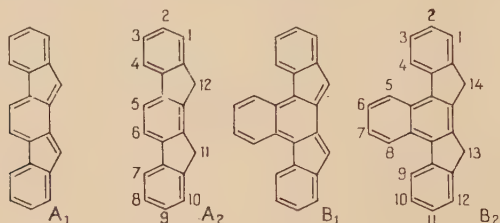
*Chapitre II.* — Peroxydes indénofluoréniques et benzoindénofluoréniques.

## CHAPITRE PREMIER (\*)

### Indénofluorènes et benzoindénofluorènes.

Pour accéder aux composés indénofluoréniques à structure ortho-quinoidé A<sub>1</sub> et B<sub>1</sub>, il a été nécessaire de préparer un certain nombre de dérivés des hydrocarbures dihydrogénés correspondants A<sub>2</sub> et B<sub>2</sub>.

L'on a choisi, pour des raisons de simplicité, le mode de nomenclature des *American Chemical Abstracts* (6).



A<sub>1</sub> : indéno [2,1-a] fluorène.

A<sub>2</sub> : dihydro-11.12 indéno [2,1-a] fluorène.

B<sub>1</sub> : benzo [c] indéno [2,1-a] fluorène.

B<sub>2</sub> : dihydro-13.14 benzo [c] indéno [2,1-a] fluorène.

L'occasion a été fournie de faire certains rapprochements entre les propriétés des divers composés indénofluoréniques et celles des anthracènes et des phénylméthyles, comparaisons qui présentent un certain intérêt en raison des analogies structurales de ces trois catégories de corps que nous avons indiquées précédemment.

L'on constate qu'il existe une différence importante entre les propriétés des anthracènes et celles des indénofluorènes. On sait en effet

(\*) La numérotation des formules recommence à chaque chapitre, tandis que la numérotation des références continue.

(6) Règles de Nomenclature, *Am. Chem. Abst.*, 1945, 5884. Voir aussi 1937, 4245 ; 1952, 13177.

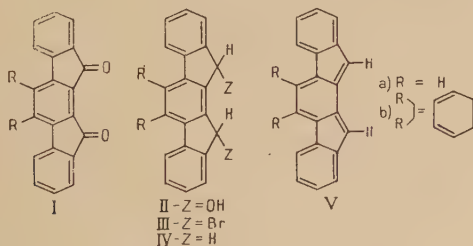
qu'en série anthracénique les formes orthoquinoïdes, c'est-à-dire les formes complètement aromatiques, sont plus stables que les formes mésodihydrogénées; au contraire, dans les séries indénofluoréniques et benzoindénofluoréniques, les formes dihydrogénées en 11.12 et 13.14 sont nettement plus stables que les formes orthoquinoïdes, et présentent, en fait, des propriétés voisines de celles du diphenylméthane et du fluorène, ce dernier pouvant être considéré d'ailleurs, du point de vue structural, comme formé par liaison ortho-ortho' de deux phényles du diphenylméthane.

Cette différence est due au caractère biradicaloïde marqué des hydrocarbures orthoquinoïdes indénofluoréniques, caractère qui est très fortement inhibé, en revanche, chez les anthracènes, par la résonance de tout l'enchaînement aromatique.

Ces considérations générales découlent des propriétés particulières des divers corps préparés dont il va être question maintenant.

Les matières premières utilisées pour préparer les dihydroindénofluorènes sont des dicétones : l'indéno [2,1-*a*] fluorènedione-11.12 (Ia) <sup>(7)</sup>, et la benzo [c] indéno [2,1-*a*] fluorènedione-13.14 (Ib) <sup>(8)</sup>, sur lesquelles nous avons effectué un certain nombre de réactions présentant quelques analogies avec celles que peut subir, en série anthracénique, une autre dicétoïne : l'antraquinone-9.10.

La réduction de l'indéno [2,1-*a*] fluorènedione-11.12 (Ia), par l'hydroborure de potassium en solution méthylique, fournit les deux formes stéréochimiques du dihydro-11.12 dihydroxy-11.12 indéno [2,1-*a*] fluorène (IIa), de points de fusion différents, et qui peuvent être séparées par recristallisation fractionnée; l'indénofluorènediol à bas point de fusion, qui ne se forme qu'en faible quantité, est le plus instable et il se transforme par simple chauffage, à la température de la fusion, en son stéréoisomère. Traités par l'acide bromhydrique en solution acétique, les deux indénofluorènediols (Ia) conduisent à une forme unique du dérivé dibromé : le dibromo-11.12 dihydro-11.12 indéno [2,1-*a*] fluorène (IIIa). Ce dernier composé, réduit par le zinc et



(<sup>7</sup>) Ch. WEIZMANN, E. BERGMANN et L. HASKELBERG, *J. Chem. Soc.*, 1939, 391.

(<sup>8</sup>) R. WEISS et A. ABELÈS, *Mon.*, 1932, 61, 162.

l'acide acétique, fournit l'hydrocarbure correspondant : le dihydro-11.12 indéno [2,1-*a*] fluorène (IVa) déjà obtenu par W. Deuschel <sup>(9)</sup> par pyrolyse sur zinc de l'indénofluorènedione (Ia).

Une série de réactions similaires, effectuée à partir de la benzo [c] indéno [2,1-*a*] fluorènedione-13.14 (Ib), permet d'obtenir tout d'abord le diol (IIb), puis le dérivé dibromé (IIIb), tous les deux sous une seule forme stéréochimique, et enfin l'hydrocarbure : le dihydro-13.14 benzo [c] indéno [2,1-*a*] fluorène (IVb).

Avant d'aller plus loin, indiquons que la structure dihydroindéno-fluorénique possède un spectre d'absorption ultraviolet typique (fig. 1). Les effets bathochrome et de structure fine produits dans les spectres des composés aromatiques par l'introduction d'un pont méthylène sont bien connus, de sorte que, si l'on considère le dihydro-11.12 indéno [2,1-*a*] fluorène (IVa) comme formé à partir du terphényle par l'introduction de deux ponts méthylènes, on ne peut être étonné de retrouver ces effets particulièrement marqués. Les spectres ont une forme caractéristique qui reste à peu près inchangée pour les divers composés dihydroindénofluoréniques que nous avons préparés. Les substituants hydroxyles sur les carbones pentagonaux de ces hydrocarbures produisent un léger effet bathochrome, de même que les substituants phényles. D'autre part, l'on remarque qu'il existe entre les spectres des divers stéréoisomères une différence appréciable, quoique faible, dans la position des bandes principales, et que l'isomère le plus absorbant est toujours celui qui possède le plus haut point de fusion. Cette dernière constatation pourrait éventuellement être utilisée pour attribuer une configuration spatiale définie à chaque stéréoisomère, lorsque l'une au moins de ces configurations aura été bien établie. Enfin on note un fort déplacement bathochrome lorsque l'on passe du dihydro-11.12 indéno [2,1-*a*] fluorène (IVa) à son benzologue (IVb), sans que toutefois l'allure générale du spectre soit beaucoup modifiée, les autres modifications, pour les divers dérivés, restant les mêmes que ci-dessus (comme exemple, voir fig. 1).

Quelques propriétés des diols indéno- et benzoindénofluoréniques (IIa et IIb) méritent d'être signalées. Tout d'abord, on retrouve chez ces composés une propriété connue du fluorénol simple, à savoir : l'autoxydation, en milieu alcalin, en fluorénone correspondante. Les diols (IIa et IIb), en effet, mis en solution dans la potasse méthylique, s'autoxydent assez lentement à froid, mais très rapidement à chaud, en les indénofluorènediones respectives (Ia et Ib) avec des rendements presque quantitatifs. Ces résultats sont en accord avec ceux de A. Etienne et Y. Fellion relatifs à l'autoxydation du fluorénol en milieu alcalin qui se transforme en fluorénone et Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> <sup>(10)</sup>.

(9) W. DEUSCHEL, *Helv. Chem. Acta*, 1951, 34, 2403.

(10) A. ÉTIENNE et Y. FELLION, *C. R.*, 1954, 238, 1429.

Par ailleurs, les indéno- et benzoindénofluorènediols (IIa et IIb) sont assez peu stables à la chaleur. A la fusion ils se transforment presque instantanément en les indénofluorènediones correspondantes, avec toutefois une résinification importante lorsque l'on opère sans aucune protection vis-à-vis de l'air. Sous vide, la formation de résines est très réduite, mais il y a alors dismutation intramoléculaire des deux fonctions alcools de ces fluorénols (IIa et IIb) en une fonction hydrocarbure et une fonction cétone sur la même molécule, ce qui donne lieu

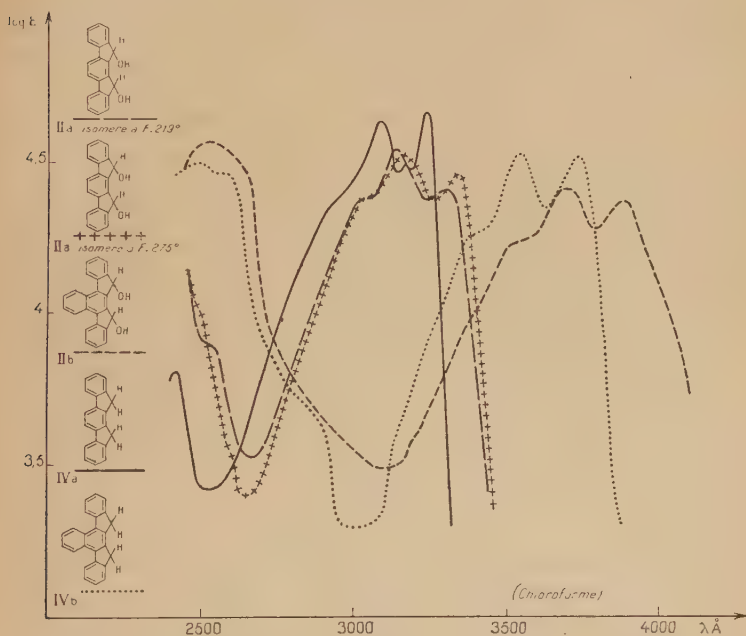
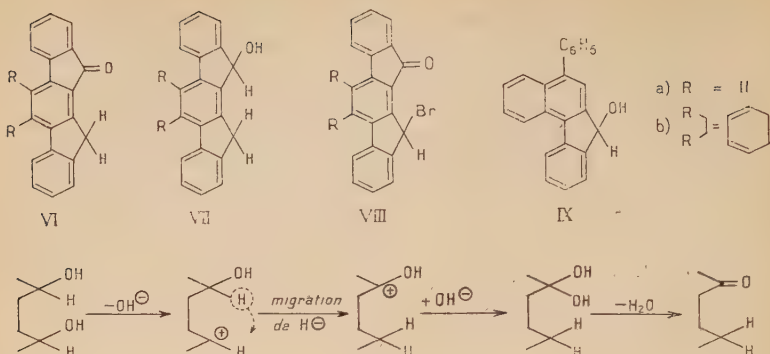


Fig. 1.

à la formation de l'hydro-12 indéno [2,1-a] fluorénone-11 (VIa) et de l'hydro-14 benzo [c] indéno [2,1-a] fluorénone-13 (VIb). Ces composés (VIa et VIb) peuvent être réduits par l'hydroborure de potassium respectivement en l'hydroxy-11 dihydro-11.12 indéno [2,1-a] fluorène (VIIa), et en l'hydroxy-13 dihydro-13.14 benzo [c] indéno [2,1-a] fluorène (VIIb). Par ailleurs, traités par la N-bromosuccinimide, ils conduisent, d'une part à la bromo-12 hydro-12 indéno [2,1-a] fluorénone-11 (VIIIa), et d'autre part à la bromo-14 hydro-14 benzo [c] indéno [2,1-a] fluorénone-13 (VIIIb).



Cette réaction de dismutation intramoléculaire peut être rapprochée d'une réaction similaire que nous avons déjà signalée <sup>(11)</sup> dans le cas du phényl-5 hydroxy-7 7H benzo [c] fluorène (IX). Mais avec ce corps l'on a affaire à une dismutation intermoléculaire entre deux molécules puisque la fusion sous vide donne un mélange du fluorène, le phényl-5 7H benzo [c] fluorène et de la fluorénone, la phényl-5 7H benzo [c] fluorénone-7. Un rapprochement est encore à faire avec le cas du benzhydrol, capable de se transformer par chauffage en un mélange de benzophénone de diphenylméthane et de tétraphényléthane, réaction expliquée par Nef <sup>(12)</sup> par la formation intermédiaire de diphenylméthylène. Il nous semble plus simple, tout au moins dans notre cas, de considérer la dismutation des indénofluorénediols, par chauffage, comme un cas particulier de réarrangement du type pinacolique, c'est-à-dire comme une déshydratation accompagnée de la migration d'un hydrogène (voir schéma indiqué ci-dessus).

Une autre propriété connue des fluorènes simples, et spécialement des halogénofluorènes, est de conduire par déshalogénéation à des formes radicaliques transitoires réactives se stabilisant immédiatement par doublement en des composés ne présentant plus de caractère radicalique si ce n'est dans le cas du diphenyl-9.9' bifluorényle-9.9'. En vue d'obtenir l'indéno [2,1-a] fluorène (Va) et son benzologue (Vb) nous avons essayé d'effectuer une déshalogénéation par un métal actif des dérivés dibromés indénofluoréniques (IIIa et IIIb). Or les dérivés dibromés (IIIa et IIIb) traités par du cuivre très réactif [obtenu par la méthode de J. Piccard <sup>(13)</sup>], en solution benzénique à l'abri de l'air, ne

<sup>(11)</sup> A. ÉTIENNE et A. LE BERRE, *C. R.*, 1954, **239**, 176.

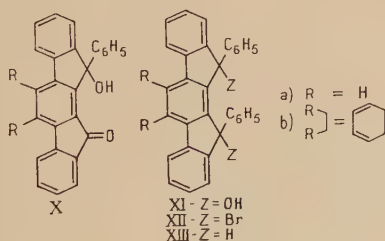
<sup>(12)</sup> J. U. NEF, *Ann.*, 1897, **298**, 233.

<sup>(13)</sup> J. PICCARD, *Helv. Chem. Acta*, 1921, **5**, 147.



sont transformés, lentement à froid et plus rapidement à chaud, qu'en des produits amorphes incristallisables. L'indéno [2,1-*a*] fluorène (Va) et son benzologue (Vb) semblent donc être des corps trop instables pour pouvoir être isolés. D'après ce qui précède, et compte tenu du fait que l'existence des produits doublés correspondants est fort peu probable (cycle tendu de huit chaînons) la polymérisation constatée peut s'interpréter par la nature biradicaloïde de ces hydrocarbures orthoquinoïdes, comme on l'a déjà indiqué. Cette conception se justifie, puisque des substituants phényles sur les carbones des cycles pentagonaux produisent un effet stabilisant permettant de préparer les dérivés à structure orthoquinoïde correspondants, ainsi qu'on va le voir ci-dessous.

Pour préparer les dérivés diphenylés correspondants aux composés dihydroindéno- et benzoindénofluoréniques simples dont il vient d'être question on a utilisé comme matière première les dicétones (Ia et Ib) déjà employées auparavant. La phénylation par le bromure de phényl magnésium de l'indéno [2,1-*a*] fluorénedione-11.12 (Ia) conduit normalement aux deux formes stéréochimiques du diphenyl-11.12 dihydroxy-11.12 dihydro-11.12 indéno [2,1-*a*] fluorène (XIa), de points de fusion différents, accompagnées d'une faible quantité du produit monophénylé correspondant (Xa) ; ces trois composés, dans le mélange desquels prédomine surtout le diol à bas point de fusion, ne sont aisément séparables que par chromatographie sur alumine. On remarque que la phényl-12 hydroxy-12 hydro-12 indéno [2,1-*a*] fluorénone-11 (Xa), traitée à nouveau par le bromure de phénylmagnésium, fournit en majeure partie l'indénofluorènediol (XIa) à bas point de fusion.



Les diphenylindénofluorènediols (XIa) sont stables à la chaleur, et sublimables sans altération ; ils ne donnent donc pas lieu à la réaction de dismutation observée dans le cas des dérivés non phénylés correspondants (IIa), tout au moins dans des conditions similaires. Ils possèdent, toutefois une autre propriété intéressante, celle d'être réduits, comme les quinols mésodiphénylanthracéniques, par l'iodure de potassium en solution acétique, mais alors que, avec les quinols anthracéniques, cette réaction conduit aux dérivés à forme orthoquinoïde ou

aromatique correspondants (les mésodiphénylanthracènes), dans le cas présent, l'on obtient, non pas le dérivé orthoquinoïde peu stable (XVIIIa), mais les deux stéréoisomères du diphényl-11.12 dihydro-11.12 indéno [2,1-a] fluorène (XIIIa).

L'action de HBr-acétique sur l'un ou l'autre des indénofluorènediols (XIa) conduit à une seule forme stéréochimique du dérivé dibromé, le diphényl-11.12 dibromo-11.12 dihydro-11.12 indéno [2,1-a] fluorène (XIIa). Ce corps est stable à l'état cristallisé ainsi qu'en solution, du moins à la température ambiante. Il s'hydrolyse cependant par simple ébullition dans une solution aqueuse de dioxane pour redonner le mélange des indénofluorènediols (XIa) (où prédomine cette fois l'isomère à haut point de fusion). Par réduction, au moyen du zinc et de l'acide acétique, il fournit l'isomère à haut point de fusion du dihydroindénofluorène (XIIIa) et une quantité très notable du diacétate correspondant, apparemment peu sensible à la réduction.

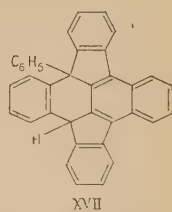
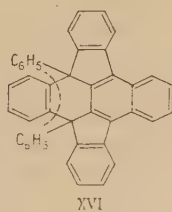
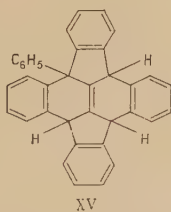
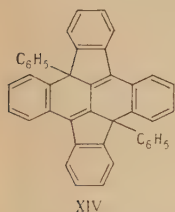
Les benzologues des composés précédents sont obtenus par des réactions similaires, à partir de la benzo [c] indéno [2,1-a] fluorènedione-13.14 (Ib). Ainsi, par phénylation de cette difluorénone, on obtient les deux stéréoisomères du diphényl-13.14 dihydroxy-13.14 dihydro-13.14 benzo [c] indéno [2,1-a] fluorène (XIb), accompagnés, comme précédemment, du produit de monophénylation (Xb). Ces diols (XIb) traités par HBr-acétique, conduisent à un seul isomère pour le dérivé dibromé : le diphényl-13.14 dibromo-13.14 dihydro-13.14 benzo [c] indéno [2,1-a] fluorène (XIIb). L'hydrolyse de ce dernier ne conduit cette fois qu'au benzoindénofluorènediol (XIb) à haut point de fusion et sa réduction par le zinc et l'acide acétique fournit les deux stéréoisomères du diphényl-13.14 dihydro-13.14 benzo [c] indéno [2,1-a] fluorène (XIIIb), séparables par chromatographie. Ces deux dihydrobenzoindénofluorènes (XIIIb) sont obtenus encore plus directement par réduction, au moyen de l'iodure de potassium-acétique, des benzoindénofluorènediols (XIb).

Au sujet de ces diphényldihydrobenzoindénofluorènes (XIIIb) il est intéressant de signaler que l'un d'entre eux, l'isomère à bas point de fusion, a été identifié avec l'un des composés obtenus par M. Badoche <sup>(14)</sup> en traitant le déhydrorubrène par le sodium dans l'éther anhydre. Ce composé (C<sub>36</sub>H<sub>24</sub>), appelé hydrocarbure D, qui se forme en prépondérance dans cette réaction, avait été considéré, avec réserves d'ailleurs, comme ayant la structure (XV) résultant du départ d'un phényle et de la fixation de trois hydrogènes sur la molécule de déhydrorubrène qui était représentée à l'époque par la formule (XIV). La formule du déhydrorubrène ayant été ultérieurement rectifiée <sup>(15)</sup> et ce corps

<sup>(14)</sup> M. BADOCHÉ, *Ann. Chim.*, 1933, **20**, 281.

<sup>(15)</sup> Ch. DUFRAISSE, *Bull. Soc. Chim.*, 1936 [5], **3**, 1870.

étant à l'heure actuelle regardé comme le diphényl-9.10 diphénylène-9.12.10.11 dihydro-9.10 naphtacène (XVI), on aurait pu considérer l'hydrocarbure D comme étant le phényl-9 diphénylène 9.12.10.11 dihydro-9.10 naphtacène (XVII) ( $C_{36}H_{22}$ ) en se basant sur l'analogie de son spectre d'absorption ultra-violet avec celui du déhydrorubrène (XVI). On pouvait alors se demander si le composé que l'on croyait être l'isomère à bas point de fusion du diphényl-13.14 dihydro-13.14 benzo [c] indéno [2,1-a] fluorène, n'avait pas en fait la structure dihydronaphtacénique (XVII), dont la formation, par cyclisation sur l'un des phényles, ne pouvait être exclue *a priori* lors de la réduction du benzoindénofluorènediol (XIb) ou du dérivé dibromé (XIIf). Or, le phényl-9 diphénylène-9.12.10.11 dihydro-9.10 naphtacène (XVII) authentique a été récemment obtenu par J. Perronnet (<sup>16</sup>), et ce composé ne pouvant exister que sous une seule forme stéréochimique, il n'y avait plus aucune ambiguïté sur l'identité du diphényldihydrobenzoindénofluorène à bas point de fusion (XIIIb), qui est bien aussi l'hydrocarbure D obtenu autrefois à partir du déhydrorubrène par M. Badoche. Signalons enfin que les spectres d'absorption ultra-violet du diphényldihydrobenzoindénofluorène et du phényl-9 diphénylène-9.12.10.11 dihydro-9.10 naphtacène sont pratiquement identiques, ce qui n'a rien de surprenant pour des structures spatiales aussi voisines.

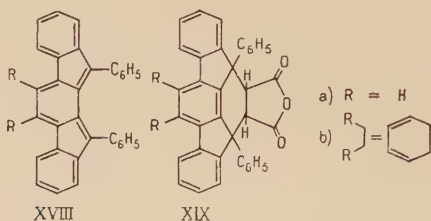


Cette transformation par le sodium de la structure dihydronaphtacénique (XVI) en la structure dihydrobenzoindénofluorénique (XIIIb), avec rupture de deux liaisons carbone-carbone et départ d'un benzo (directement ou non), implique une fragilité inhabituelle de ces liaisons dans le déhydrorubrène (XVI). Cette fragilité pourrait résulter de la tendance à la formation intermédiaire, à partir de ce dernier, de la structure orthoquinoïde diphénylbenzoindénofluorénique (XVIIIb), ou tout au moins de sa forme diradicalique, se transformant ensuite facilement en la forme dihydrogénée (XIIIb) stable.

L'instabilité relative des composés indénofluoréniques à structure orthoquinoïde par rapport aux dihydrures correspondants, n'empêche pas toutefois leur isolement, notamment dans le cas du diphényl-11.12

(<sup>16</sup>) J. PERRONNET, C. R., 1955, **241**, 1474.

indéno [2,1-*a*] fluorène (XVIIIa). Cet hydrocarbure peut, en effet, être préparé avec de bons rendements à partir du dérivé dibromé (XIIa) si l'on a soin d'opérer à l'abri de l'air et d'avoir recours à un agent de déshalogénéation suffisamment réactif, tel que le cuivre préparé dans les conditions que nous avons indiquées précédemment <sup>(13)</sup>. La réaction, quoique se produisant à la température ambiante, est effectuée de préférence à l'ébullition d'une solution benzénique. Les cristaux violet-noir obtenus, recristallisés dans le benzène ou l'acétate d'éthyle, en atmosphère inerte, ne présentent aucun paramagnétisme, ce qui conduit à assigner au diphénylindénofluorène la structure purement orthoquinoïde (XVIIIa), du moins dans son état fondamental.



Le diphénylindénofluorène (XVIIIa) est stable à l'air à l'état cristallisé, ainsi qu'en solution à l'abri de l'air. Sous vide, il ne paraît pas s'altérer, même par irradiation prolongée à la lumière solaire dans des solvants tels que l'éther, le benzène ou l'alcool ; la formation photochimique d'un dimère semble donc exclue. Il donne un certain nombre de réactions caractéristiques : le brome se fixe à froid en redonnant le dibromoindénofluorène (XIIa) ; l'anhydride maléique se condense pour donner un adduct incolore (XIXa) ; le zinc et l'acide acétique le réduisent en un mélange des deux diphényldihydroindénofluorènes (XIIIa), tandis que l'hydroborure de potassium (en solution éthanol-tétrahydrofuran) fournit uniquement l'isomère à bas point de fusion.

Cette réaction avec l'hydroborure de potassium indique bien la réactivité particulière du système orthoquinoïde, car l'on sait que ce réactif, agent d'hydrogénation du même type mais plus doux que l'hydrure de lithium et d'aluminium, ne réduit les doubles liaisons que dans quelques cas très particuliers <sup>(17)</sup>, l'hydrure de lithium et d'aluminium étant lui capable de réduire les doubles liaisons activées, et en particulier celle des hydrocarbures à structure non alternante du type fulvénique <sup>(18)</sup>. Remarquons à ce propos que le diphénylindénofluorène

<sup>(17)</sup> N. G. GAYLORD, *Reduction with complex metal hydrides*, Interscience Publishers, 1956, 965.

<sup>(18)</sup> *Ibid.*, 950.

rène (XVIIIa) peut être également considéré comme un hydrocarbure à structure non alternante <sup>(19)</sup> et possédant par suite un caractère polaire marqué.

Le benzologue de l'hydrocarbure précédent (XVIIIa) : le diphényl-13 14 benzo [c] indéno [2,1-a] fluorène (XVIIIb), est beaucoup moins stable. En effet, il se forme facilement lorsqu'on traite comme ci-dessus, par un métal tel que le cuivre, le dérivé dibromé correspondant (XIIb), en solution dans l'éther ou le benzène, mais l'intense coloration verte qui se développe instantanément disparaît assez rapidement, même en l'absence d'air, pour faire place à une teinte jaune rougeâtre, et il n'est pas possible d'isoler de produit cristallisé. La formation de ce diphénylbenzoindénofluorène (XVIIIb) est cependant mise en évidence par l'intense coloration passagère observée, et par la condensation du produit au moment de sa formation, avec une molécule d'anhydride maléique, en l'adduct (XIXb). Cet hydrocarbure (XVIIIb) se révèle donc être un produit extrêmement instable, ce qui n'a rien de surprenant étant donné l'accumulation des doubles liaisons orthoquinoïdes dans la molécule.

## Partie expérimentale.

### I. — Dérivés de l'indéno [2,1-a] fluorène.

INDÉNO [2,1-a] FLUORÈNEDIONE-11.12 (Ia). — Ce composé a été préparé précédemment <sup>(7)</sup> par ébullition de l'acide phényl-2 fluorénone-9 carboxylique-1 dans une solution de  $\text{SOCl}_2$  dans  $\text{CCl}_4$ ;  $F_{\text{lit}} = 298^\circ$ . Il vaut mieux faire la réaction en deux temps et transformer le chlorure de l'acide carboxylique, formé avec  $\text{SOCl}_2$  seul, en fluorènedione par simple chauffage à sec.

On porte à l'ébullition pendant 45 minutes une solution de 10 g d'acide  $F_{\text{inst}} = 198^\circ\text{--}199^\circ$  dans 50 cm<sup>3</sup> de chlorure de thionyle (fraîchement redistillé); vers la fin de l'opération on distille la majeure partie du  $\text{SOCl}_2$  à la pression ordinaire puis sous vide. Le chlorure brut obtenu est chauffé de  $150^\circ$  jusqu'à  $250^\circ$  pendant environ 15 minutes. A  $200^\circ$  environ le produit fond en bouillonnant, avec dégagement de HCl, puis se prend en une masse orangé brunâtre. La difluorénone brute est dissoute à l'ébullition dans 1 200 cm<sup>3</sup> environ de xylène; cette solution, filtrée à chaud, pour séparer une faible quantité d'un produit noirâtre peu soluble, laisse déposer par refroidissement de belles

<sup>(19)</sup> Voir à ce sujet : B. PULLMAN et A. PULLMAN, *Les théories électroniques de la chimie organique*, Masson et C<sup>ie</sup>, 1952, 393.



aiguilles orangées,  $F_{\text{inst}} = 300^{\circ}\text{--}301^{\circ}$ ; quantité obtenue 8 à 8,5 g (85 à 90 p. 100). L'indénofluorènedione peut également se recrystalliser dans le nitrobenzène.

Spectre (\*):  $\lambda_m$  ( $\log \epsilon$ ): 2 575 (4,54); 2 940 (4,57); 3 750 (3,71); 3 920 (3,70); 4 400-4 500 (2,68). Concentrations (mg/l  $\text{CHCl}_3$ ): 12 (2 400-3 200); 24 (3 200-3 500); 59 (3 500-5 000).

CHLORURE DE L'ACIDE PHÉNYL-2 FLUORÉNONE-9 CARBOXYLIQUE-1 :  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Cl}$ . — Le chlorure brut, obtenu comme indiqué ci-dessus, est recrystallisé dans le benzène anhydre. Prismes plats rectangulaires jaunes,  $F_{\text{inst}} = 192^{\circ}\text{--}194^{\circ}$ ; Rdt: 80 p. 100.

*Anal.*: Calc. p. 100: C, 75,35; H, 3,48; Cl, 11,12. — Tr.: C, 75,3; H, 3,5; Cl, 11,2.

DIHYDROXY-11.12 DIHYDRO-11.12 INDÉNO [2,1-*a*] FLUORÈNE :  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (IIa). — On traite 1 g de l'indénofluorènedione (Ia) (rigoureusement pure) en suspension dans 25 cm<sup>3</sup> de méthanol par 0,5 g d'hydroborure de potassium; la dicétone se dissout rapidement en même temps que précipitent de petits feuilletts prismatiques incolores. Au bout de 30 minutes la réaction est terminée; on ajoute alors 2 cm<sup>3</sup> d'acide acétique pour détruire l'excès de  $\text{BH}_4\text{K}$ , puis filtre le précipité qui est lavé par quelques cm<sup>3</sup> de méthanol. Ce précipité est formé principalement par l'isomère à haut point de fusion, tandis que la solution méthylique contient l'isomère à bas point de fusion.

a) *Isomère à haut point de fusion.* — Il s'obtient par recrystallisations dans l'éthanol du produit séparé ci-dessus: bâtonnets prismatiques incolores,  $F_{\text{inst}} = 274^{\circ}\text{--}275^{\circ}$ . Quantité obtenue 0,65 g. Rdt 60 p. 100.

Ce composé est solvaté avec environ 1/2 mol. d'éthanol qui ne s'élimine que difficilement par chauffage sous bon vide à 150°.

*Anal.*: Calc. p. 100: C, 83,89; H, 4,92; Hm, 0,70. — Tr.: C, 83,9; H, 4,9; Hm, 0,68.

Spectre:  $\lambda_m$  ( $\log \epsilon$ ): 3 160 (4,54); 3 330 (4,47). Concentration: (mg/l  $\text{CHCl}_3$ ): 9,1.

b) *Isomère à bas point de fusion.* — La solution méthylique de réaction, après séparation de l'isomère à haut point de fusion, est versée dans l'eau; le précipité est recrystallisé dans le méthanol.  $F_{\text{inst}}$  (désolvaté à 100°/0,5 mm Hg) = 218°-219°, quantité obtenue 0,16 g, Rdt 16 p. 100.

Ce composé, chauffé sous vide à 220° pendant quelques minutes, se transforme en son isomère à  $F_{\text{inst}} = 275^{\circ}$ .

---

(\*) Tous les spectres ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre enregistreur Cary, sur des solutions chloroformiques. Pour chaque composé, les positions des bandes principales sont indiquées par le  $\log \epsilon$  et la longueur d'onde en Å des maxima.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 83,89; H, 4,92; Hm, 0,70. — Tr. : C, 84,0; H, 4,8; Hm, 0,73.

Spectre :  $\lambda_m$  (log  $\epsilon$ ) : 3 140 (4,55); 3 305 (4,41). Concentration (mg/l CHCl<sub>3</sub>) : 9,3.

*Transformation des indénofluorènediols (IIa) en indénofluorènedione (Ia).* — a) *Fusion à l'air.* — Après prise des points de fusion sur le bloc Maquenne de ces indénofluorènediols (IIa) on constate, au bout de quelques minutes, une resolidification et la formation d'aiguilles orangées d'indénofluorènedione (Ia). La fusion à l'air effectuée sur plus grosse quantité ne produit qu'une faible quantité de cette dicétone, du fait d'une très importante résinification.

b) *Autoxydation en milieu alcalin.* — On porte à l'ébullition pendant quelques minutes 25 mg d'indénofluorènediol (IIa) ( $F = 275^\circ$  ou  $F = 219^\circ$ ) dans 2 cm<sup>3</sup> de potasse méthylique à 5 p. 100. Il apparaît brusquement une coloration rouge foncé qui vire au noir, puis il se produit un précipité volumineux amorphe noirâtre. Par agitation à l'air la coloration noirâtre fait place à une teinte orangée et le précipité se désagrège en fines aiguilles jaune-orangé d'indénofluorènedione (Ia),  $F_{\text{inst}} = 300^\circ\text{--}301^\circ$ , quantité obtenue 22 mg, Rdt 90 p. 100.

DIBROMO-11.12 DIHYDRO-11.12 INDÉNO [2,1-*a*] FLUORÈNE : C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub> (IIIa). — On porte à l'ébullition pendant 10 minutes 0,1 g d'indénofluorènediol (IIa) ( $F = 275^\circ$  ou  $F = 219^\circ$ ) dans 10 cm<sup>3</sup> d'une solution acétique à 10 p. 100 d'acide bromhydrique. Par refroidissement des aiguilles jaune pâle précipitent; on les lave par une petite quantité d'acide acétique, puis à l'eau.  $F_{\text{inst}} = 209^\circ\text{--}210^\circ$ , quantité obtenue 0,13 g, Rdt 88 p. 100. Bâtonnets jaune pâle (acétate d'éthyle)  $F_{\text{inst}} = 214^\circ\text{--}215^\circ$ .

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 58,28; H, 2,93; Br, 38,78. — Tr. : C, 58,2; H, 2,9; Br, 38,3.

Spectre :  $\lambda_m$  (log  $\epsilon$ ) : 2 530 (4,46); 3 060 (4,29); 3 230 (4,29). Concentration (mg/l CHCl<sub>3</sub>) : 19,5.

*Essai de préparation de l'indéno [2,1-*a*] fluorène (Vb).* — Le dibromoindénofluorène (IIIa) traité par du cuivre actif<sup>(13)</sup>, en solution benzénique à l'abri de l'air, réagit très lentement à froid : au bout de 24 heures on récupère la majeure partie du produit initial. Après 1 heure d'ébullition le dérivé dibromé (IIIa) a totalement disparu, mais le produit obtenu se présente sous la forme d'une résine amorphe incristallisable.

La coloration jaune initiale de la solution varie peu au cours de la réaction; à aucun moment il n'apparaît de coloration plus profonde.

La réaction effectuée en présence d'anhydride maléique ne donne pas de produit d'addition mais également une résine incristallisable.

DIHYDRO-11.12 INDÉNO [2,1-*a*] FLUORÈNE :  $C_{20}H_{14}$  (IVa). — Il a déjà été obtenu par pyrolyse sur zinc de l'indénofluorènedione (Ia) <sup>(9)</sup>,  $F_{lit} = 286^{\circ}5-287^{\circ}5$ .

On fait réagir 0,1 g de dibromoindénofluorène (IIIa) avec 0,2 g de zinc en poudre dans 10 cm<sup>3</sup> d'acide acétique, pendant 24 heures à la température ambiante. La solution est filtrée, et le zinc est lavé plusieurs fois avec du benzène chaud. Ces solutions réunies sont lavées à l'eau et séchées sur  $SO_4Na_2$ . Après évaporation du benzène, le produit brut est lavé par une petite quantité d'éther, puis recristallisé dans le xylène. Bâtonnets incolores,  $F_{inst} = 288^{\circ}-288^{\circ}5$ , quantité obtenue 16 mg, Rdt 26 p. 100.

Spectre :  $\lambda_m$  (log  $\epsilon$ ) : 3 090 (4,65); 3 240 (4,68). Concentration (mg/l  $CHCl_3$ ) : 9,4.

HYDRO-12 INDÉNO [2,1-*a*] FLUORÉNONE-11 :  $C_{20}H_{12}O$  (VIa). — Un tube scellé sous vide contenant 0,1 g d'indénofluorènediol (IIa) est immergé complètement dans un bain à 275° pendant 10 minutes. L'huile orangée formée se prend en masse par refroidissement. L'eau produite dans la réaction est éliminée sous vide ou en exsiccateur, et le produit brut est recristallisé dans l'acétate d'éthyle. Aiguilles ou bâtonnets orangés,  $F_{inst} = 215^{\circ}$ . Quantité obtenue 75 à 80 mg, Rdt 80 à 85 p. 100. On peut isoler dans la solution de cristallisation quelques cristaux d'hydroxy-11 dihydro-11.12 indéno [2,1-*a*] fluorène (VIIa).

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 89,52; H, 4,51; Hm, 0. — Tr. : C, 89,8; H, 4,70; Hm, 0 (à froid et à chaud).

Spectre :  $\lambda_m$  (log  $\epsilon$ ) : 2 880 (4,84); 4 400 (3,32). Concentration (mg/l  $CHCl_3$ ) : 7,7 (2 400-3 200); 30,8 (3 200-5 000).

HYDROXY-11 DIHYDRO-11.12 INDÉNO [2,1-*a*] FLUORÈNE :  $C_{20}H_{14}O$  (VIIa). — On traite une suspension de 50 mg de l'hydroindénofluorénone (VIa) dans 2 cm<sup>3</sup> de méthanol par 25 mg d'hydroborure de potassium, pendant environ 30 minutes à la température ambiante. Les aiguilles orangées sont rapidement remplacées par des bâtonnets incolores que l'on précipite complètement par addition d'eau. Parallélipipèdes incolores (éthanol),  $F_{inst} = 223^{\circ}-225^{\circ}$  avec resolidification et nouvelle fusion à 232°-233°. Quantité obtenue 60 mg, Rdt 80 p. 100.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 88,86; H, 5,22; Hm, 0,37. — Tr. : C, 88,4; H, 5,1; Hm, 0,33 (à froid) 0,38 (à chaud).

Spectre :  $\lambda_m$  (log  $\epsilon$ ) : 2 550 (4,06); 3 115 (4,54). Concentration (mg/l  $CHCl_3$ ) : 10,3.

BROMO-12 INDÉNO [2,1-*a*] FLUORÉNONE-11 :  $C_{20}H_{11}OBr$  (VIIIa). — On porte à l'ébullition pendant 3 heures un mélange de 50 mg de l'hydro-indénofluorénone (VIa) et de 34 mg de N-bromosuccinimide dans 5 cm<sup>3</sup> de tétrachlorure de carbone. Le produit brut est recristallisé directement dans le benzène. Feuilletts prismatiques orangés,  $F_{inst} = 243^{\circ}-244^{\circ}$ , quantité obtenue 52 mg, Rdt 80 p. 100.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 69,18 ; H, 3,19 ; Br, 23,01. — Tr. : C, 69,4 ; H, 3,0 ; Br, 22,9.

Spectre :  $\lambda_m$  (log  $\epsilon$ ) : 2 600 (4,48) ; 2 940 (4,56) ; 4 400 (3,13). Concentrations (mg/l  $CHCl_3$ ) : 8,4 (2 400-3 200) ; 42 (3 200-5 000).

DIPHÉNYL-11,12 DIHYDROXY-11,12 DIHYDRO-11-12 INDÉNO [2,1-*a*] FLUORÈNE :  $C_{32}H_{22}O_2$  (XIa). — A une suspension de 5 g de l'indénofluorènedione (Ia) dans 500 cm<sup>3</sup> de benzène anhydre on ajoute une solution de 7,5 g de bromure de phénylmagnésium (4 moles) dans environ 100 cm<sup>3</sup> d'éther (afin d'éviter la formation de phénol pouvant gêner la chromatographie ultérieure, il est préférable d'opérer sous azote, tant pour la préparation du magnésien que pour la réaction elle-même), et l'on abandonne 3 heures à la température ambiante. La liqueur, vert foncé, est ensuite versée sur glace pilée en présence d'une petite quantité d'acide chlorhydrique. La solution benzénique jaunâtre est lavée par HCl 10 p. 100, puis à l'eau. Après élimination du benzène le produit brut est dissous dans le minimum de trichloréthylène et chromatographié sur alumine. L'élution est faite d'abord au cyclohexane, puis au benzène. La première fraction (trichloréthylène-cyclohexane), incolore, contient l'indénofluorènediol à bas point de fusion ; la seconde (benzène), jaune, contient le produit de monophénylation ; la troisième (benzène), incolore, est constituée par l'indénofluorènediol à haut point de fusion.

a) *Isomère à bas point de fusion.* — Bâtonnets incolores (éthanol)  $F_{inst} = 224^{\circ}$ , quantité obtenue 5,45 g, Rdt 70 p. 100.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 87,64 ; H, 5,05 ; Hm, 0,46. — Tr. : C, 87,7 ; H 5,1 ; Hm, 0,47.

Spectre :  $\lambda_m$  (log) : 3 200 (4,56) ; 3 380 (4,50). Concentration (mg/ $CHCl_3$ ) : 15,6.

b) *Isomère à haut point de fusion.* — Bâtonnets prismatiques incolores (benzène), solvatés avec 1 mol. de solvant.  $F_{inst}$  (désolvaté à 100°/0,5 mm Hg) = 276°, quantité obtenue 0,04 g, Rdt 0,5 p. 100.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 87,64 ; H, 5,05 ; Hm, 0,46. — Tr. : C, 87,6 ; H, 5,14 ; Hm, 0,46.

Spectre :  $\lambda_m$  (log  $\epsilon$ ) : 3 230 (4,50) ; 3 405 (4,46). Concentration (mg/l  $CHCl_3$ ) : 20,5.

PHÉNY-12 HYDROXY-12 HYDRO-12 INDÉNO [2,1-*a*] FLUORÉNONE-11 :  $C_{26}H_{16}O_2$  (Xa). — Bâtonnets jaune orangé (benzène), solvatés avec 1/2 mol. de solvant,  $F_{inst}$  (désolvaté à 100°/0,5 mm Hg) = 227°-228°, quantité obtenue 0,11 g, Rdt 1,8 p. 100.

Ce composé, traité à nouveau par le bromure de phénylmagnésium, fournit un produit  $F = 220^\circ$  ne donnant pas de dépression du point de fusion en mélange avec l'indénofluorénédiol (XIa) à bas point de fusion.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 86,56; H, 4,47; Hm, 0,28. — Tr. C, 86,5; H, 4,4; Hm, 0,3.

Spectre :  $\lambda_m$  ( $\log \varepsilon$ ) : 2530 (4,50); 2980 (4,62); 4500 (3,25). Concentration (mg/l  $CHCl_3$ ) : 11,7 (2 400-3 200); 46,8 (3 200-5 000).

DIPHÉNYL-11.12 DIACÉTOXY-11.12 DIHYDRO-11.12 INDÉNO [2,1-*a*] FLUORÈNE :  $C_{36}H_{26}O_4$ . — On traite 25 mg du diphenylindénofluorénédiol (XIa) ( $F = 224^\circ$ ) par 0,25  $cm^3$  d'anhydride acétique, en présence d'une trace de chlorure de zinc, pendant 1 heure à la température ambiante. Il se forme un précipité de petits cristaux prismatiques incolores qui est filtré et lavé par une petite quantité d'acide acétique, Prismes incolores (acide acétique),  $F_{inst} = 309^\circ$ -310°, quantité obtenue 15 mg, Rdt 50 p. 100.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 82,73; H, 5,01. — Tr. : C, 82,2; H, 4,9.

Spectre :  $\lambda_m$  ( $\log \varepsilon$ ) : 3 205 (4,58); 3 385 (4,52). Concentration (mg/l  $CHCl_3$ ) : 17,3.

DIPHÉNYL-11.12 DIBROMO-11.12 DIHYDRO-11.12 INDÉNO [2,1-*a*] FLUORÈNE :  $C_{32}H_{20}Br_2$  (XIIa). — On porte à l'ébullition sous agitation, pendant 10 minutes, 1 g du diphenylindénofluorénédiol (XIa) ( $F = 224^\circ$ ) (l'isomère  $F = 276^\circ$  conduit dans les mêmes conditions au même dérivé dibromé), dans 25  $cm^3$  d'une solution acétique bromhydrique à 10 p. 100. Les prismes jaunes qui se déposent sont lavés par une petite quantité d'acide acétique, puis à l'eau.  $F_{inst}$  260°-262°, quantité obtenue 1,18 g, Rdt 90 p. 100. Ce produit brut est dissous à chaud dans le minimum de chloroforme, puis précipité par une quantité double d'éther. Losanges jaunes,  $F_{inst} = 263^\circ$ -266° (décomposition), quantité obtenue 1 g, Rdt 78 p. 100.

La solution acétique de réaction contient un mélange du dérivé dibromé et des deux diols (XIa) isomères.

Ce dérivé dibromé, très stable en solution à la température ambiante, commence à s'altérer à la température d'ébullition du benzène (coloration rougeâtre violacé).

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 68,10; H, 3,57; Br, 28,33. — Tr. : C, 68,1; H, 3,7; Br, 27,9.



Spectre :  $\lambda_m$  ( $\log \varepsilon$ ) : 2 640 (4,49) ; 3 300 (4,25) Concentrations (mg/l  $\text{CHCl}_3$ ) : 18,1 (2 400-2 800) ; 36,2 (2 800-3 800).

*Hydrolyse du diphényldibromoindénofluorène.* — On dissout en tiédissant 0,1 g du dérivé dibromé (XIIa) dans 5 cm<sup>3</sup> de dioxane et l'on ajoute ensuite 5 cm<sup>3</sup> d'eau. La suspension jaunâtre est alors portée à l'ébullition pendant 1 heure. Dans la solution devenue parfaitement limpide et incolore il se forme des cristaux incolores que l'on précipite complètement en fin d'opération en ajoutant 5 cm<sup>3</sup> d'eau. Le produit brut est un mélange des deux isomères du diphénylindénofluorènediol (XIa) que l'on sépare par recristallisation fractionnée dans l'éthanol. Isomère à haut point de fusion (le moins soluble), quantité obtenue 52 mg, Rdt 67 p. 100,  $F = 275^\circ$  (pur :  $276^\circ$ ) : isomère à bas point de fusion, quantité obtenue 19 mg, Rdt 24 p. 100,  $F = 217^\circ$ - $219^\circ$  (pur :  $224^\circ$ ).

DIPHÉNYL-11.12 DIHYDRO-11.12 INDÉNO [2.1-a] FLUORÈNE :  $\text{C}_{32}\text{H}_{22}$  (XIIIa). 1) *A partir du diphénylindénofluorènediol (XIa).* — On porte à l'ébullition pendant 3 heures un mélange de 0,25 g du diol (XIa) ( $F = 224^\circ$ ), de 0,25 g d'iodure de potassium et de 0,3 g d'hypophosphite de sodium dans 25 cm<sup>3</sup> d'acide acétique. La solution est versée dans une solution aqueuse de thiosulfate de sodium. Le précipité est dissous dans le benzène et la solution est lavée à l'eau. L'extrait benzénique brut est un mélange des deux hydrocarbures stéréoisomères que l'on sépare par recristallisation fractionnée dans l'acide acétique.

a) *Isomère à haut point de fusion* (le moins soluble). — Aiguilles incolores,  $F = 324^\circ$ - $326^\circ$ , quantité obtenue 25 mg, Rdt 11 p. 100. Aiguilles incolores (benzène),  $F_{\text{inst}} = 328^\circ$ - $330^\circ$ .

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 94,54 ; H, 5,45. — Tr. : C, 94,5 ; H, 5,5.

Spectre :  $\lambda_m$  ( $\log \varepsilon$ ) : 3 155 (4,60) ; 3 310 (4,64). Concentration (mg/l  $\text{CHCl}_3$ ) : 9,3.

b) *Isomère à bas point de fusion.* — Prismes incolores,  $F_{\text{inst}} = 262^\circ$ - $263^\circ$ , quantité obtenue 0,16 g, Rdt 69 p. 100. Prismes (benzène), solvatés avec 1 mol. de solvant,  $F_{\text{inst}}$  (désolvaté à  $100^\circ$  — 0,5 mm Hg)  $266^\circ$ .

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 94,54 ; H, 5,45. — Tr. : C, 94,5, H, 5,7.

Spectre :  $\lambda_m$  ( $\log \varepsilon$ ) : 3 120 (4,64) ; 3 270 (4,68). Concentration (mg/l  $\text{CHCl}_3$ ) : 9,6.

2) *A partir du dibromodiphénylindénofluorène (XIIa).* — On traite 0,25 g du dérivé dibromé (XIIa) par 0,5 g de zinc en poudre dans 25 cm<sup>3</sup> d'acide acétique, à l'ébullition pendant 10 minutes.

Le produit brut, débarrassé des résines par lavage au cyclohexane, est un mélange de l'isomère à haut point de fusion et du diacétate correspondant que l'on sépare par recristallisation fractionnée dans l'acide

acétique. On obtient d'abord le diphenyldihydroindénofluorène (le moins soluble),  $F_{\text{inst}} = 318^{\circ}\text{--}319^{\circ}$  ( $F_{\text{pur}} = 328^{\circ}\text{--}330^{\circ}$ ), quantité obtenue 27 mg, Rdt 15 p. 100, puis le diphenyldiacétoxydihydroindénofluorène,  $F_{\text{inst}} = 309^{\circ}\text{--}310^{\circ}$ , quantité obtenue 0,1 g, Rdt 43 p. 100, ne donnant pas de dépression du point de fusion en mélange avec le produit préparé par acétylation du diol.

DIPHÉNYL-11.12 INDÉNO [2,1-*a*] FLUORÈNE :  $\text{C}_{32}\text{H}_{20}$  (XVIIIa) — On traite 1 g du dérivé dibromé (XIIa) dissous dans 50 cm<sup>3</sup> de benzène par 0,5 g de cuivre actif [préparé selon la méthode de J. Piccard (<sup>13</sup>), en réduisant du sulfate de cuivre par le chlorure chromeux, et conservé nécessairement en tube scellé sous vide], sous atmosphère d'azote (ou de CO<sub>2</sub>), pendant 30 minutes à l'ébullition, sous vive agitation. La solution violet-noir est ensuite refroidie dans un bain d'eau froide.

Pour la purification il est commode d'utiliser une grande cloche de verre renversée, ou tout autre récipient de grandeur convenable, que l'on remplit de gaz carbonique. Dans cette cloche la solution benzénique ci-dessus est filtrée, et le cuivre lavé plusieurs fois au benzène. On concentre à l'ébullition, sous courant d'azote (ou de CO<sub>2</sub>), à environ 10 cm<sup>3</sup>, puis le restant du benzène est chassé complètement sous vide. On recristallise le produit brut ainsi obtenu par dissolution dans 50 cm<sup>3</sup> d'acétate d'éthyle bouillant, en atmosphère d'azote (ou de CO<sub>2</sub>), puis concentration à environ 20 cm<sup>3</sup>. Après refroidissement lent, la solution de cristallisation est décantée doucement (dans la cloche à CO<sub>2</sub>), et les cristaux sont lavés par quelques cm<sup>3</sup> d'acétate d'éthyle, puis à l'éther, et sont séchés immédiatement sous vide.

L'on obtient ainsi de beaux cristaux violet-noir, brillants, se présentant sous la forme de feuillets ou de prismes allongés, quelquefois en belles tablettes.  $F_{\text{inst}} = 249^{\circ}\text{--}251^{\circ}$ , quantité obtenue 0,4 à 0,5 g, Rdt 55 à 70 p. 100.

Par concentration de la solution précédente, dans les mêmes conditions, à environ 5 cm<sup>3</sup>, on obtient un second jet :  $F_{\text{inst}} = 247^{\circ}\text{--}250^{\circ}$ , quantité obtenue 0,07 à 0,11 g, Rdt 10 à 15 p. 100.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 95,02 ; H, 4,98. — Tr. : C, 95,0 ; H, 5,1.

Spectre :  $\lambda_m$  (log  $\varepsilon$ ) : 2 870 (4,62) ; 5 560 (4,03). Concentrations (mg/1 CHCl<sub>3</sub>) : 15,3 (2 400-3 500) ; 30,6 (3 500-7 000).

Ce composé est stable à l'air à l'état cristallisé pendant plusieurs semaines. En solution il s'autoxyde rapidement. Sous vide il est stable à la température ambiante dans des solvants tels que l'éther, le benzène, le sulfure de carbone, etc., ainsi qu'à la température d'ébullition du xylène, mais les solutions acétoniques se décolorent assez rapidement à l'ébullition en fournissant un produit blanc, de fusion peu nette, qui n'a pas été étudié. Il est également stable à la lumière solaire, sous

vide, en solution dans des solvants tels que l'éther, le benzène, l'acétone, l'isopropanol (pas d'altération au bout de plusieurs mois d'exposition). Il n'est pas paramagnétique tant à l'état cristallisé qu'en solution benzénique sous vide (détermination faite par M. J. Uehersfeld, à l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie, Paris).

*Action du brome.* — L'hydrocarbure (XVIIIa), en solution dans le tétrachlorure de carbone, fixe presque instantanément, à froid, la quantité théorique de brome, pour conduire au dérivé dibromé (XIIa).

*Réduction.* — a) On traite 0,25 g de l'hydrocarbure (XVIIIa) par 0,5 g de zinc en poudre dans 30 cm<sup>3</sup> d'acide acétique, à l'ébullition pendant 15 minutes, sous un courant d'azote (ou de CO<sub>2</sub>). Le produit brut, lavé par une petite quantité d'éther, est formé par un mélange des deux diphényldihydroindénofluorènes (XIIIa) isomères (Rdt 95 p. 100) qui sont séparés par recristallisation fractionnée dans le benzène (séparation de la majeure partie de l'isomère à haut point de fusion, le moins soluble), puis dans l'acide acétique (où ce même isomère est également le moins soluble). Isomère à haut point de fusion,  $F_{\text{inst}} = 328^{\circ}\text{--}329^{\circ}$ , quantité obtenue 0,13 g, Rdt 51 p. 100; isomère à bas point de fusion,  $F_{\text{inst}} = 263^{\circ}\text{--}266^{\circ}$ , quantité obtenue 0,07 g. Rdt 28 p. 100.

b) On porte à l'ébullition pendant 1,30 h, sous courant d'azote (ou de CO<sub>2</sub>) 0,25 g de l'hydrocarbure (XVIIIa) avec 0,25 g d'hydroborure de potassium, dans un mélange de 25 cm<sup>3</sup> d'éthanol et de 25 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofuran. La solution jaunâtre est versée dans l'eau et le précipité est repris au benzène. Le produit brut obtenu, lavé par une petite quantité d'éther, est l'isomère à bas point de fusion du diphényldihydroindénofluorène (XIIIa).  $F_{\text{inst}} = 265^{\circ}\text{--}266^{\circ}$ , quantité obtenue (après recristallisation dans le benzène et désolvation) 0,2 g. Rdt 80 p. 100.

*Addition maléique.* Adduct : C<sub>36</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> (XIXa). — On porte à l'ébullition une solution de 50 mg de diphénylindénofluorène (XVIIIa) et de 15 mg d'anhydride maléique dans 1 cm<sup>3</sup> de xylène, en tube scellé sous vide, pendant environ 50 heures. Au bout de ce temps la solution, très faiblement colorée, donne par refroidissement un précipité volumineux de feuillets incolores que l'on essore et lave par une petite quantité d'éther.  $F_{\text{inst}} = 314^{\circ}\text{--}315^{\circ}$ . Quantité obtenue 44 mg, Rdt 71 p. 100. Par recristallisation dans le benzène on observe deux formes cristallines, petits prismes et aiguilles solvatées; ces dernières se forment en plus grosse quantité par cristallisation lente et se transforment en petits cristaux, en même temps qu'il y a désolvation, par lavage à l'éther.  $F_{\text{inst}}$  (désolvaté) = 315°.

*Anal.*; Calc. p. 100 : C, 86,03; H, 4,41. — Tr. : C, 85,9; H, 4,4.

*Spectre*:  $\lambda_{\text{m}}$  (log  $\epsilon$ ): 3 210 (4,47); 3 375 (4,46). Concentration (mg/l CHCl<sub>3</sub>): 22,4.

## II. — Dérivés du benzo [c] indéno [2,1-a] fluorène.

BENZO [c] INDÉNO [2,1-a] FLUORÈNEDIONE-13.14 :  $C_{24}H_{12}O_2$  (Ib). — Corps préparé suivant la technique de Weiss et Abelès<sup>(8)</sup>,  $F_{lit} = 295^{\circ}-297^{\circ}$  (8),  $305^{\circ}-306^{\circ}$  (20),  $308^{\circ}-310^{\circ}$  (21).

On traite 5 g de l'adduct diphénylisobenzofuranne-anhydride maléique par 100 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique pur pendant 40 à 50 heures. La liqueur verdâtre obtenue est versée sur glace pilée; le précipité est lavé à l'eau chaude puis, après séchage, par du benzène chaud. Aiguilles orangées (xylène ou nitrobenzène),  $F_{inst} = 309^{\circ}-310^{\circ}$ . Quantité obtenue : 2,5 à 3 g, Rdt 55 à 65 p. 100.

Spectre :  $\lambda_m$  (log  $\epsilon$ ) : 2 650 (4,79) ; 2 900 (4,57) ; 4 400-4 500 (3,76). Concentrations (mg/l  $CHCl_3$ ) : 5 (2 400-3 100) ; 50 (3 100-5 500).

DIHYDROXY-13.14 DIHYDRO-13.14 BENZO [c] INDÉNO [2,1-a] FLUORÈNE :  $C_{24}H_{16}O_2$  (IIb). — Une suspension de 1 g de benzoindénofluorènedione (Ib), dans un mélange de 200 cm<sup>3</sup> de méthanol et 200 cm<sup>3</sup> de chloroforme, est traitée par 0,5 g d'hydroborure de potassium, sous douce agitation jusqu'à réaction complète (1/2 heure à 2 heures). On ajoute 10 cm<sup>3</sup> d'acide acétique afin de détruire l'excès de  $BH_4K$ , et laisse reposer une nuit. Il se dépose de longues aiguilles jaune très pâle que l'on sépare et lave au méthanol. Le premier jet ainsi obtenu est sensiblement pur ;  $F_{inst} = 311^{\circ}-314^{\circ}$ . Quantité obtenue 0,46 g. Rdt 45 p. 100. Par concentration de la solution, sous léger vide, à 100 cm<sup>3</sup>, on obtient un second jet encore très propre ;  $F_{inst} 309^{\circ}-312^{\circ}$ . Quantité obtenue 0,41 g, Rdt 40 p. 100. Solutions jaune très pâle à fluorescence bleu-violet.

Cet indénofluorènediol ne peut être recristallisé sans altération; il est en effet très peu soluble dans les solvants à bas point d'ébullition et commence à s'altérer à l'ébullition de solvants tels que le dioxane ou le xylène.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 85,69; H, 4,79; Hm, 0,60. — Tr. : C, 85,7 ; H, 4,9 ; Hm, 0,50.

Spectre :  $\lambda_m$  (log  $\epsilon$ ) : 2 530 (4,58) ; 3 690 (4,43) ; 3 880 (4,39). Concentrations (mg/l  $CHCl_3$ ) : 10,9 (2 400-2 700) ; 21,8 (2 700-4 100).

Transformation en benzoindénofluorènedione (Ib). — A) Par chauffage. — a) Fusion à l'air : analogue à celle des indénofluorènediols (IIa). b) Ébullition dans le naphthalène : 50 mg (IIb) et 3 g naph-

(20) Ch. DUFRAISSE et R. PRIOU, *Bull. Soc. Chim.*, 1938 [5], 5, 619.

(21) C. F. KOELSCH et H. J. RICHTER, *J. Org. Chem.*, 1938, 3, 465.

talène ; après 3 heures d'ébullition, élimination du naphthalène par lavage à l'éther, et recristallisation dans le dioxane, on obtient 26 mg de *Ib*,  $F_{\text{inst}} = 292^{\circ}\text{--}295^{\circ}$  ( $F_{\text{pur}} = 309^{\circ}\text{--}310^{\circ}$ ). *c*) Ébullition dans le nitrobenzène : 50 mg (*Ib*) et 5 cm<sup>3</sup> C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> ; après 3 heures d'ébullition et précipitation du produit par addition d'éther, on obtient 31 mg de *Ib*,  $F_{\text{inst}} = 295^{\circ}\text{--}298^{\circ}$ .

*B) Autoxydation en milieu alcalin.* — On procède de façon identique à l'autoxydation des indénofluorènediols (*IIa*). A partir de 25 mg de *IIb* on obtient 23 mg de benzoindénofluorènedione (*Ib*).  $F_{\text{inst}} = 303^{\circ}\text{--}305^{\circ}$ .

DIBROMO-13.14 DIHYDRO-13.14 BENZO [c] INDÉNO [2,1-*a*] FLUORÈNE : C<sub>24</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>2</sub> (*IIIb*). — On procède de la même façon que pour le benzologue inférieur *IIIa*, à partir de 0.1 g de benzoindénofluorènediol *IIIb*. Produit brut,  $F_{\text{inst}} = 308^{\circ}\text{--}310^{\circ}$ . Quantité obtenue 0.13 g, Rdt 95 p. 100. Prismes jaunes (dioxane),  $F_{\text{inst}} = 315^{\circ}\text{--}318^{\circ}$ , quantité obtenue 0.11 g, Rdt 85 p. 100.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 62,36 ; H, 3,05 ; Br, 34,58. — Tr. : C, 62,5 ; H, 3,2 ; Br, 34,3.

*Spectre* :  $\lambda_m$  (log  $\epsilon$ ) : 2 640 (4,77) ; 3 190 (3,98) ; 3 750 (4,21) ; 3 900 (4,17). Concentration (mg/l CHCl<sub>3</sub>) : 8,2 (2 400-2 800) ; 32,8 (2 800-4 200).

*Essai de transformation en benzo [c] indéno [2,1-*a*] fluorène (Vb).* — Le dérivé dibromé (*IIIb*) traité par du cuivre actif comme son benzologue inférieur (*IIIa*) ne donne également que des résines amorphes incristallisables.

DIHYDRO-13.14 BENZO [c] INDÉNO [2,1-*a*] FLUORÈNE : C<sub>24</sub>H<sub>16</sub> (*IVb*). — On porte à l'ébullition 0,1 g du dibromobenzoindénofluorène (*IIIb*) dans 10 cm<sup>3</sup> d'acide acétique, en présence de 0,2 g de zinc en poudre, pendant 15 minutes. Le produit brut, très impur, est d'abord recristallisé dans l'acétate d'éthyle, puis dans le xylène. Bâtonnets prismatiques incolores,  $F_{\text{inst}} = 218^{\circ}\text{--}219^{\circ}$ , quantité obtenue 0,02 g, Rdt 30 p. 100. Solutions incolores à fluorescence bleu-violet.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 94,70 ; H, 5,30. — Tr. : C, 94,6 ; H, 5,4.

*Spectre* :  $\lambda_m$  (log  $\epsilon$ ) : 2 490 (4,50) ; 3 550 (4,54) ; 3 730 (4,53). Concentration (mg/l CHCl<sub>3</sub>) : 7,4.

HYDRO-14 BENZO [c] INDÉNO [2,1-*a*] FLUORÈNE-13 : C<sub>24</sub>H<sub>14</sub>O (*VIb*). — Un tube scellé sous vide contenant 0,25 g du benzoindénofluorènediol (*IIb*) et 8 g de naphthalène technique Prolabo (\*) est chauffé dans

(\*) La réaction effectuée par fusion à sec se produit avec une très importante résinification ; d'autre part, l'utilisation de naphthalène resublimé au lieu de naphthalène technique abaisse les rendements.



un bain à 250°-260° pendant 5 heures. La solution devient rapidement rouge foncé. Après refroidissement, le naphthalène est extrait par lavages à l'éther. Une solution jaune légèrement orangée et non fluorescente est obtenue dans le cas d'une bonne marche de la réaction. Le produit brut,  $F_{\text{inst}} = 253^{\circ}\text{-}255^{\circ}$ , quantité obtenue : 0,21 g, Rdt 78 p. 100, est recristallisé dans le xylène. Bâtonnets rouge orangé,  $F_{\text{inst}} = 255^{\circ}$ , quantité obtenue 0,15 à 0,16 g, Rdt 65 à 70 p. 100.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 90,54 ; H, 4,43 ; Hm, 0. — Tr. : C, 90,7 ; H, 4,4 ; Hm, 0 (à froid), 0,37 (à chaud : H actif du méthylène).

Spectre :  $\lambda_m$  ( $\log \epsilon$ ) : 2 420 (4,55) ; 2 770 (4,52) ; 3 100 (4,52) ; 3 550 (3,92) ; 4 830 (3,54). Concentrations (mg/l  $\text{CHCl}_3$ ) : 7,6 (2 400-3 500) ; 38 (3 500-5 500).

Ce composé peut être oxydé en benzoindénofluorènedione (Ib) par l'oxyde de sélénium, quoique assez difficilement. Ainsi 25 mg de (VIb), traités par 50 mg de  $\text{SeO}_2$ , dans 5  $\text{cm}^3$  d'acide acétique pendant 12 heures à l'ébullition, fournissent 16 mg (65 p. 100) de la dicé-tone (Ib),  $F = 301^{\circ}\text{-}303^{\circ}$  (pur :  $309^{\circ}\text{-}310^{\circ}$ ).

**HYDROXY-13 DIHYDRO-13.14 BENZO [c] INDÉNO [2,1-a] FLUORÈNE :**  $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}$  (VIIb). — Une suspension de 0,1 g de la benzofluorénone (VIb) dans un mélange de 20  $\text{cm}^3$  d'éthanol et 20  $\text{cm}^3$  de chloroforme est traitée par 0,05 g d'hydroborure de potassium, à l'ébullition pendant 15 à 20 minutes. On ajoute 2  $\text{cm}^3$  d'acide acétique à la solution incolore et laisse cristalliser de longues aiguilles incolores qui sont essorées et lavées à l'alcool,  $F_{\text{inst}} = 263^{\circ}\text{-}265^{\circ}$ , quantité obtenue 0,6 g, Rdt 60 p. 100. La solution concentrée à environ 10  $\text{cm}^3$  fournit un second jet :  $F_{\text{inst}} = 260^{\circ}\text{-}263^{\circ}$ , quantité obtenue 34 mg. Rdt 30 p. 100. Ce composé, très peu soluble dans les solvants usuels peut se recristalliser dans le dioxane,  $F_{\text{inst}} = 263^{\circ}\text{-}265^{\circ}$  (la fusion instantanée est assez peu nette).

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 89,94 ; H, 5,03 ; Hm, 0,31. — Tr. : C, 89,4 H, 5,0 ; Hm, 0,43 (à froid), 0,74 (à chaud).

Spectre :  $\lambda_m$  ( $\log \epsilon$ ) : 2 530 (4,45) ; 3 640 (4,33) ; 3 820 (4,32). Concentration (mg/l  $\text{CHCl}_3$ ) : 18.

*Essai de préparation du bromo-13 dihydro-13.14 benzo [c] indéno [2,1-a] fluorène :*  $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{Br}$ . — L'action d'une solution d'acide acétique-bromhydrique à 10 p. 100 sur le composé précédent (VIIb) conduit au bromo-13 dihydro-13.14 benzo [c] indéno [2,1-a] fluorène accompagné vraisemblablement de dibromobenzoindénofluorène (IIIb) comme l'indique la composition centésimale trouvée. Petits bâtonnets jaunes (xylène),  $F_{\text{ins}} = 243^{\circ}\text{-}246^{\circ}$ .

*Anal.* : Calc. p. 100 (pour  $C_{24}H_{13}Br$ ) : C, 75,20 ; H, 3,94 ; Br, 20,95. — *Tr.* : C, 71,7 ; H, 3,8 ; Br, 25,1.

Lorsque l'on traite 0,1 g du mélange ci-dessus par 0,2 g de zinc en poudre dans 10 cm<sup>3</sup> d'acide acétique, pendant 3 heures à la température ambiante, l'on obtient 0,060 g,  $F_{\text{inst}} = 214^{\circ}\text{--}216^{\circ}$ , du dihydrobenzoindénofluorène (IVb) ( $F_{\text{pur}} = 218^{\circ}\text{--}219^{\circ}$ ).

BROMO-14 HYDRO-14 BENZO [c] INDÉNO [2,1-a] FLUORÉNONE-13 :  $C_{24}H_{13}OBr$  (VIIIb). — On porte à l'ébullition pendant 1 heure un mélange de 0,1 g de benzoindénofluorénone (VIb) et de 0,06 g de N-bromosuccinimide dans 10 cm<sup>3</sup> de tétrachlorure de carbone. Le produit brut est lavé par un peu d'éther,  $F_{\text{inst}} = 248^{\circ}\text{--}250^{\circ}$ , quantité obtenue 0,12 g. Aiguilles orangées (xylène),  $F_{\text{inst}} = 252^{\circ}\text{--}253^{\circ}$ , quantité obtenue 0,1 g, Rdt 85 p. 100.

*Anal.* : Calc. p. 100 : 72,55 ; H, 3,30 ; Br, 20,11. — *Tr.* : C, 72,8 ; H, 3,5 ; Br, 19,8.

Spectre :  $\lambda_m$  (log  $\epsilon$ ) : 2580 (4,66) ; 3200 (4,28) ; 3770 (3,84) ; 4800 (3,47). Concentrations (mg/l  $CHCl_3$ ) : 7 (2400-3300) ; 42 (3300-5500).

DIPHÉNYL-13.14 DIHYDROXY-13.14 DIHYDRO-13.14 BENZO [c] INDÉNO [2,1-a] FLUORÈNE :  $C_{36}H_{24}O_2$  (XIb). — On procède comme pour la phénylation de l'indénofluorènedione (Ia), avec 5 g de benzoindénofluorènedione (Ib) dans 500 cm<sup>3</sup> de benzène et 5,5 g de bromure de phénylmagnésium dans 100 cm<sup>3</sup> d'éther. Le produit brut, dissous dans le trichloréthylène, est chromatographié sur alumine. On élue avec le trichloréthylène. La première fraction (incolore et fluorescente en bleu-violet) contient le benzoindénofluorènediol à bas point de fusion, la seconde (rouge et très peu fluorescente) renferme le produit de monophénylation, la troisième (presque incolore et fluorescente) contient le benzoindénofluorènediol à haut point de fusion.

a) *Isomère à bas point de fusion.* — Le produit brut est d'abord lavé à l'alcool,  $F_{\text{inst}} = 296^{\circ}\text{--}297^{\circ}$ , quantité obtenue 5,5 g, Rdt 75 p. 100, puis recristallisé dans le benzène ou le xylène,  $F_{\text{inst}} = 299^{\circ}\text{--}300^{\circ}$ , quantité obtenue 4,45 g, Rdt 60 p. 100.

Si la recristallisation est faite rapidement elle donne un produit partiellement solvaté, alors qu'une recristallisation lente donne un solvate avec 1/2 mol. de solvant, solvate qui est détruit par lavage à l'éther ou à 100° sous un vide de 0,5 mm de Hg.

Les cristaux obtenus par recristallisation présentent d'autre part un dimorphisme avec un premier point de fusion vers 285°-295° et résolidification puis nouvelle fusion à 299°-300°. Chauffés à 250°, ils fondent directement à 299°-300°, chauffés à 310°, ils fondent à environ 160° avec résolidification et nouvelle fusion à 300°.

Ce composé présente par ailleurs le phénomène de thermochromie : il est jaune pâle à environ 200°, et redevient incolore par refroidissement (cette coloration est déjà apparente en solution à la température d'ébullition du xylène).

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 88,49; H, 4,95; Hm, 0,41. — Tr. : C, 88,7; H, 5,1; Hm, 0,38.

Spectre :  $\lambda_m$  (log  $\epsilon$ ) : 2440 (4,62); 2550 (4,60); 3570 (4,20); 3740 (4,43); 3940 (4,43). Concentration (mg/l  $\text{CHCl}_3$ ) : 17,2.

b) *Isomère à haut point de fusion.* — Bâtonnets prismatiques incolores (xylène),  $F_{\text{inst}} = 348^\circ\text{--}349^\circ$ , quantité obtenue 0,060 g, Rdt 0,8 p. 100. Ce composé est thermochrome comme son isomère à bas point de fusion.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 88,49; H, 4,95; Hm, 0,41. — Tr. : C, 88,4; H, 5,0; Hm, 0,40.

Spectre :  $\lambda_m$  (log  $\epsilon$ ) : 2430 (4,64); 2525 (4,62); 3585 (4,20); 3760 (4,43); 3965 (4,42). Concentrations (mg/l  $\text{CHCl}_3$ ) : 11 (2400-2700); 22 (2700-4100).

PHÉNYL-14 HYDROXY-14 HYDRO-14 BENZO [c] INDÉNO [2,1-a] FLUORÉ-NONE-13 :  $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_2$  (XIb). — Bâtonnets rouges (xylène),  $F_{\text{inst}} = 289^\circ\text{--}290^\circ$ , quantité obtenue 0,28 g, Rdt 4,5 p. 100.

Ce composé traité à nouveau par  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  fournit un produit,  $F = 290^\circ$ , ne donnant pas de dépression du point de fusion en mélange avec le diol (XIb) à bas point de fusion.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 87,78; H, 4,42; Hm, 0,24. — Tr. : C, 87,9; H, 4,7; Hm, 0,19.

Spectre :  $\lambda_m$  (log  $\epsilon$ ) : 2525 (4,63); 3200 (4,42); 3610 (3,99); 5000 (3,47). Concentrations (mg/l  $\text{CHCl}_3$ ) : 11,9 (2400-3400); 47,6 (3400-6000).

DIPHÉNYL-13.14 DIBROMO-13.14 DIHYDRO-13.14 BENZO [c] INDÉNO [2,1-a] FLUORÈNE :  $\text{C}_{36}\text{H}_{22}\text{Br}_2$  (XIIf). — On porte à l'ébullition sous agitation pendant 10 minutes 1 g de diphénylbenzoindénofluorènediol (XIb,  $F = 300^\circ$ ) (l'isomère  $F = 349^\circ$  donne, dans les mêmes conditions, le même dérivé dibromé) dans 25 cm<sup>3</sup> d'une solution acétique-bromhydrique à 10 p. 100. Le précipité de cristaux jaunes formé est lavé par une petite quantité d'acide acétique, puis à l'eau;  $F_{\text{inst}} = 248^\circ\text{--}254^\circ$ , quantité obtenue 1,21 g, Rdt 95 p. 100. Ce produit brut est dissous à chaud dans le minimum de chloroforme, puis précipité par une quantité double d'éther. Prismes jaunes,  $F_{\text{inst}} = 254^\circ\text{--}256^\circ$  (décomposition), quantité obtenue 1 g, Rdt 80 p. 100.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 70,37; H, 3,61; Br, 26,01. — Tr. : C, 70,8; H, 3,8; Br, 26,4.

Spectre :  $\lambda_m$  (log  $\epsilon$ ) : 2 650 (4,72) ; 3 850 (4,17) ; 4 000 (4,14). Concentrations (mg/l  $\text{CHCl}_3$ ) : 13,2 (2 400-2 900) ; 52,8 (2 400-4 500).

DIPHÉNYL-13.14 DIHYDRO-13.14 BENZO [C] INDÉNO [2,1-a] FLUORÈNE :  $\text{C}_{36}\text{H}_{24}$  (XIIIb). — 1) *A partir du diphénylbenzoindénofluorène-diol* (XIb) : on porte à l'ébullition pendant 8 heures un mélange de 0,25 g du diol (XIb,  $F = 300^\circ$ ), de 0,4 g d'iodure de potassium et de 0,8 g d'hypophosphite de sodium, dans 25  $\text{cm}^3$  d'acide acétique. La solution est versée sur une solution aqueuse de thiosulfate de sodium, et le précipité est repris au benzène. Le produit brut est un mélange des deux hydrocarbures stéréoisomères que l'on sépare par chromatographie sur alumine, en utilisant comme solvant d'adsorption et d'élution le cyclohexane. On sépare deux fractions, toutes deux incolores avec fluorescence bleu-violet, l'isomère à bas point de fusion s'éluant en premier.

a) *Isomère à bas point de fusion*. — Produit brut, quantité obtenue 0,175 g, Rdt 75 p. 100,  $F_{\text{inst}} = 275^\circ$ . Feuilletts incolores (acétate d'éthyle),  $F_{\text{inst}} = 281^\circ$ - $282^\circ$ , quantité obtenue 0,16 g, Rdt 70 p. 100.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 94,70 ; H, 5,30. — Tr. : C, 94,7 ; H, 5,4.

Spectre :  $\lambda_m$  (log  $\epsilon$ ) : 2 520 (4,57) ; 3 420-3 480 (4,28) ; 3 585 (4,50) ; 3 775 (4,49). Concentration (mg/l  $\text{CHCl}_3$ ) : 16,1.

b) *Isomère à haut point de fusion*. — Lavé à l'acétate d'éthyle, quantité obtenue 25 mg, Rdt 10 p. 100,  $F_{\text{inst}} = 288^\circ$ - $290^\circ$ . Bâtonnets incolores (benzène),  $F_{\text{inst}} = 292^\circ$ - $293^\circ$ .

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 94,70 ; H, 5,30. — Tr. : C, 94,5 ; H, 5,6.

Spectre :  $\lambda_m$  (log  $\epsilon$ ) : 2 480 (4,57) ; 3 450-3 520 (4,25-4,26) ; 3 640 (4,45) ; 3 825 (4,44). Concentration (mg/l  $\text{CHCl}_3$ ) = 19,1.

2) *A partir du dibromobenzoindénofluorène* (XIIb). — On traite pendant 1/2 heure à la température ambiante 0,5 g du dérivé dibromé (XIIb) par 2 g de zinc en poudre et 50  $\text{cm}^3$  d'acide acétique. Le mélange brut des deux hydrocarbures stéréoisomères obtenu est chromatographié sur alumine comme ci-dessus.

a) *Isomère à bas point de fusion*. — Produit cristallisé, lavé par une petite quantité d'éther, quantité obtenue 0,13 g, Rdt 35 p. 100,  $F_{\text{inst}} = 281^\circ$ - $282^\circ$ .

b) *Isomère à haut point de fusion*. — Produit cristallisé, lavé par une petite quantité d'acétate d'éthyle, quantité obtenue 0,17 g, Rdt 46 p. 100,  $F_{\text{inst}} = 288^\circ$ - $290^\circ$ .

DIPHÉNYL-13.14 BENZO [C] INDÉNO [2,1-a] FLUORÈNE :  $\text{C}_{36}\text{H}_{22}$  (XVIIIb). — Cet hydrocarbure n'a pu être obtenu à l'état cristallisé. Divers

essais ont été effectués en traitant le dérivé dibromé (XIIb) par divers métaux [cuivre en poudre, zinc en poudre, mercure, cuivre actif <sup>(13)</sup>] dans divers solvants (éther, benzène, sulfure de carbone, etc.) soit en opérant en tubes scellés sous vide, soit en atmosphère inerte (azote ou CO<sub>2</sub>). Dans tous les cas on voit apparaître, à la température ambiante, une coloration vert intense et d'autant plus rapidement que le métal est plus actif (avec le cuivre actif elle apparaît instantanément). Mais cette coloration disparaît au bout d'un temps plus ou moins long pour faire place à une teinte jaune brunâtre, avec généralement une fluorescence bleu-violet (au bout d'environ 10 heures dans le benzène en présence de cuivre actif, par exemple). L'évaporation à sec des solutions décolorées ne conduit qu'à des résines rougeâtres. Le traitement des solutions à l'abri de l'air alors qu'elles sont encore fortement colorées en vert, ne permet pas non plus d'obtenir de produit cristallisé.

*Addition maléique* : adduct. C<sub>40</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub> (XIXb). — On traite 0,5 g du dérivé dibromé (XIIb) mélangé à 0,085 g d'anhydride maléique, dans 25 cm<sup>3</sup> de benzène anhydre, par 300 mg de cuivre actif, pendant 1 heure à la température ambiante, en atmosphère inerte. La solution jaune-orangé avec légère fluorescence bleu-violet, est filtrée, et le cuivre lavé par du benzène chaud. Par évaporation à sec on obtient un produit jaunâtre très résineux qui est débarrassé des résines par lavages à l'éther, puis recristallisé plusieurs fois dans le xylène. Petits cristaux prismatiques jaune pâle, F<sub>inst</sub> = 368°-370°, quantités obtenues, 1<sup>er</sup> jet : 27 mg, Rdt 6 p. 100, 2<sup>e</sup> jet (F<sub>inst</sub> = 366°-368°) : 49 mg, Rdt 11 p. 100. Les solutions, jaune très pâle, ne sont pas fluorescentes.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 86,93 ; H, 4,38. — Tr. : C, 86,6 ; H, 4,4.

Spectre :  $\lambda_m$  (log  $\epsilon$ ) : 2 610 (4,36) ; 3 860 (4,40). Concentration (mg/l CHCl<sub>3</sub>) : 22,6.

## CHAPITRE II

### Peroxydes indénofluoréniques et benzoindénofluoréniques.

On a indiqué, dans le premier chapitre, la préparation de deux hydrocarbures à structure orthoquinoïde : le diphenyl-11.12 indéno [2,1-a] fluoréne (Ia) et son benzologue (Ib).

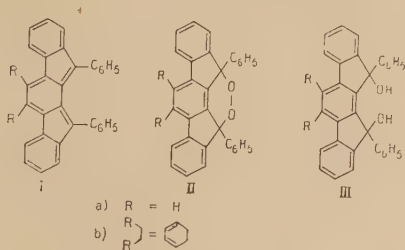
Ces deux hydrocarbures sont, ainsi qu'on l'a dit précédemment, des biradicaloïdes, c'est-à-dire des corps susceptibles de réagir comme des radicaux libres, d'autant plus rapidement que la température est plus



élevée. Ce caractère biradicaloïde est mis en évidence dans le cas du diphenylindénofluorène (Ia) par l'autoxydation de ses solutions organiques. On constate en effet que la lumière n'est pas rigoureusement nécessaire à cette réaction comme lors de la photooxydation des acènes par exemple : l'autoxydation du diphenylindénofluorène (Ia) se produit à l'obscurité complète et n'est qu'accélérée par la lumière. De plus, la durée de la réaction est notablement diminuée lorsque l'on élève la température (voir tableau dans la partie expérimentale). La détermination des durées d'autoxydation à diverses températures peut ainsi constituer une mesure relative de la vitesse du déplacement de l'équilibre : diène conjugué  $\rightleftharpoons$  état diyle, à condition toutefois que l'autoxydation ne procède pas par réaction de chaîne autocatalysée, ce qui ne semble pas être le cas, puisque, en effet, les durées de réaction sont sensiblement les mêmes lorsque l'on opère en l'absence ou en présence d'antioxygènes.

D'autre part, les mesures d'absorption d'oxygène effectuées dans divers solvants (benzène, sulfure de carbone, chloroforme), à des températures voisines de 25°, indiquent qu'une molécule d'oxygène est absorbée par molécule de produit au moment où la solution a perdu sa coloration violette et est devenue jaune pâle. Une absorption d'oxygène se produit encore ensuite, mais elle est extrêmement lente (voir courbe dans la partie expérimentale).

D'après ce qui précède l'on pouvait espérer obtenir, par autoxydation non photochimique du diphenylindénofluorène (Ia), le peroxyde cyclique correspondant (IIa) dont la formation semble structuralement possible. Or, quelles que soient les conditions opératoires, il n'a pas été possible d'isoler un produit cristallisé à partir des solutions oxydées de cet hydrocarbure (Ia). Le produit brut, obtenu par évaporation à sec des solutions, se présente sous la forme d'une résine jaunâtre, très soluble dans la plupart des solvants organiques, sauf l'alcool et le cyclohexane où elle précipite à l'état amorphe sans être purifiée. Cette résine a une composition centésimale qui indique une proportion d'oxygène voisine de celle du peroxyde cyclique (IIa) ; elle ne donne pas d'oxygène par chauffage, mais elle peut donner la réaction des peroxydes avec l'iodure de potassium en solution acétique (libération de l'iode).



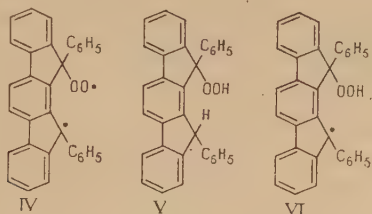
Par ailleurs, les mesures de masse moléculaire donnent des chiffres variant entre 300 et 800 et le poids moléculaire augmente avec le temps, ce qui semble être l'indice d'une polymérisation lente.

Le produit obtenu par autoxydation du diphénylindénofluorène (Ia) en milieu neutre (benzène, sulfure de carbone, éther, etc...) semble donc pouvoir être considéré comme un mélange complexe de peroxydes polymérisés. Il n'est toutefois pas exclu, *a priori*, et, compte tenu de la quantité d'oxygène absorbée, que la polymérisation s'effectue à partir du peroxyde cyclique (IIa) préalablement formé, qui serait alors très instable. En effet, lorsque la réaction est effectuée dans l'éther, on peut isoler des quantités minimales de l'indénofluorénédiol (IIIa) (isomère à haut point de fusion), qui pourrait être produit par réaction de l'éther sur le peroxyde cyclique (IIa), ce solvant fonctionnant alors comme donneur d'hydrogène.

Cette hypothèse paraît se vérifier lorsque l'autoxydation est effectuée en présence d'un donneur d'hydrogène plus actif que l'éther, en l'espèce le pyrogallol, corps connu également pour ses propriétés antioxygènes. On constate tout d'abord, avec des quantités de pyrogallol variant de 4 à 50 p. 100, que la durée de la réaction est sensiblement la même que précédemment, et qu'une molécule d'oxygène est toujours absorbée par molécule de produit, cette absorption s'arrêtant alors d'une manière très nette; il en est de même si l'on utilise d'autres antioxygènes tels que l'hydroquinone ou le di-*t*-butyl-2.6 crésol-4 (ionol). Avec ce dernier composé, le produit obtenu, après autoxydation, est une résine semblable à celle formée dans les essais sans antioxygènes, mais, avec l'hydroquinone et le pyrogallol en excès, on isole un produit cristallisé qui n'est autre que l'isomère à haut point de fusion de l'indénofluorénédiol (IIIa) (les rendements respectifs sont de 10 et 70 p. 100).

Ces faits suggèrent certaines remarques : l'autoxydation du diphénylindénofluorène (Ia) est trop rapide pour être inhibée par les antioxygènes mais ceux-ci réagissent néanmoins comme donneurs d'hydrogène, dans la mesure où ils sont suffisamment réactifs, après fixation de l'oxygène sur l'hydrocarbure. Si l'éventualité d'une autoxydation du diphénylindénofluorène (Ia) en milieu neutre par réaction de chaîne autocatalysée paraît de ce fait devoir être exclue, la formation primaire d'un peroxyde radicalique du type IV pourrait cependant être envisagée, celui-ci pouvant en effet se stabiliser rapidement, en le peroxyde cyclique (IIa) ou bien par doublement, ou encore, par combinaison de plusieurs molécules, conduire à un polymère peroxydique, sans qu'il y ait initiation de réaction en chaîne. Mais ce peroxyde radicalique (IV), en présence d'un donneur d'hydrogène, aurait dû conduire à l'hydroperoxyde (V), ou bien à l'hydroperoxyde radicalique (VI) (on sait, par exemple, que l'autoxydation du triphénylméthyle effectuée en présence de pyrogallol fournit l'hydroperoxyde correspondant). L'on voit mal alors comment aurait pu se former, à partir de l'un ou de l'autre de

ces corps (V et VI), le diol (IIIa) effectivement isolé, à moins d'admettre une oxydation intramoléculaire par le groupe hydroperoxyde, processus peu probable, mais qui ne peut toutefois être totalement rejeté (voir à ce sujet <sup>(22)</sup>).



L'hypothèse d'une fixation directe de la molécule d'oxygène « en pont » sur l'enchaînement diénique conjugué semble plus rationnelle par le fait que les peroxydes cycliques conduisent généralement par réduction aux diols correspondants. Il serait naturel que le peroxyde cyclique (IIa) extrêmement réactif, puisse être hydrogéné par un réducteur aussi faible que l'est le pyrogallol (voir tableau II, page 413).

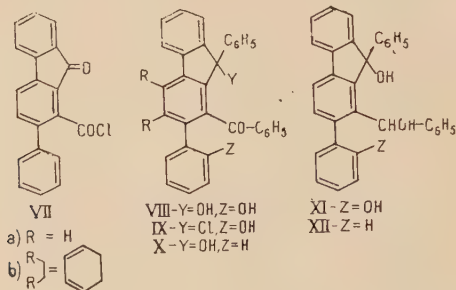
Le benzologue de l'hydrocarbure (Ia): le diphenyl-13.14 benzo [c] indéno [2,1-a] fluorène (Ib) se comporte, vis-à-vis de l'oxygène, d'une manière analogue. Ce corps, très instable, qui n'a pu être obtenu à l'état cristallisé, est très autoxydable en solution. En effet, les solutions, fortement colorées en vert, se décolorent instantanément en présence d'air et l'on peut alors isoler d'un mélange extrêmement résineux de faibles quantités, variables suivant les conditions opératoires, du benzoindénofluorènediol correspondant (IIIb) (isomère à haut point de fusion). C'est ainsi qu'en traitant le diphenyl-13.14 dibromo-13.14 dihydro-13.14 benzo [c] indéno [2,1-a] fluorène par le cuivre actif, en solution benzénique, dans le but d'obtenir cet hydrocarbure, ainsi qu'on l'a indiqué précédemment, on n'isole, après autoxydation, que des traces du diol (IIIb), alors qu'en solution étherée le rendement atteint 15 p. 100. Si l'on effectue l'autoxydation dans le benzène, mais en présence de pyrogallol, la quantité de diol obtenue s'élève à 25 p. 100. La formation de ce benzoindénofluorènediol (IIIb), dans les conditions indiquées ci-dessus, peut s'envisager comme se produisant à partir d'un peroxyde cyclique (IIb) de structure analogue à (IIa).

L'hypothèse de la formation primaire de ces peroxydes cycliques instables (IIa et IIb) s'accorde encore avec les résultats de l'autoxydation des hydrocarbures (Ia et Ib) effectuée en milieu acide. Ainsi, la réaction de l'oxygène sur le diphenylindénofluorène (Ia), en solution

<sup>(22)</sup> Ch. DUFRAISSE et J. HOUPIILLART, *C. R.*, 1937, 205, 740.

benzénique faiblement acide (acide acétique), s'effectue en apparence de la même manière que lorsqu'elle est conduite en milieu benzénique neutre, c'est-à-dire que la quantité d'oxygène absorbée (1 mol. pour 1 mol. de produit) et la vitesse de la réaction sont les mêmes. Cependant l'on isole, dans cette opération effectuée en milieu acide, un produit différent du diol signalé ci-dessus, mais qui peut être aussi envisagé, ainsi qu'on le verra plus loin, comme un produit de transformation du peroxyde cyclique (IIa).

Ce composé, qui a fait l'objet d'une étude particulière, est considéré comme étant le benzoyl-1 ortho-hydroxyphényl-2 phényl-9 hydroxy-9 fluorène (VIIIa). En effet, il répond à la formule brute  $C_{32}H_{22}O_3$  et possède deux hydroxyles dont la présence est révélée par le dosage des hydrogènes mobiles. La fonction phénol est mise en évidence par la solubilité du produit dans la potasse méthylique, avec coloration jaune, et sa régénération de la solution alcaline par simple addition d'eau. Quant à l'hydroxyle tertiaire, il peut être substitué par un chlore, au moyen du chlorure de thionyle, en présence de carbonate de sodium, le dérivé chloré obtenu devant être le benzoyl-1 ortho-hydroxyphényl-2 phényl-9 chloro-9 fluorène (IX); l'halogène est, comme celui des dérivés dibromés tertiaires indénofluoréniques précédemment décrits, facilement hydrolysable par simple ébullition dans une solution dioxanique aqueuse. Signalons au passage que le dérivé bromé correspondant à IX, que l'on avait tout d'abord cherché à préparer par action de l'acide bromhydrique-acétique sur l'hydroxy-cétone (VIIIa), n'a pu être obtenu; lors de cette réaction, qui ne conduit qu'à un produit incristallisable, il se développe rapidement une coloration orangé-rouge sur laquelle nous reviendrons plus loin. Enfin, la réduction de l'hydroxy-



cétone (VIIIa), au moyen de l'hydrure de lithium et d'aluminium, qui fournit le phénylhydroxyméthyl-1 ortho-hydroxyphényl-2 phényl-9 hydroxy-9 fluorène (XI), confirme la présence d'une fonction cétone. Il est à remarquer cependant que le composé (VIIIa) ne se réduit que très difficilement par le zinc et l'acide acétique, qu'il ne réagit pas avec des réactifs du carbonyle tels que le chlorhydrate d'hydrazine et de phényl

hydrazine, et qu'il donne des résines avec le bromure de phénylmagnésium lorsque l'on effectue la réaction à l'ébullition d'une solution benzénique.

L'étude spectrale fournit des arguments décisifs en faveur des structures proposées. Le spectre d'absorption ultra-violet du composé d'autoxydation (VIIIa) présente deux systèmes de bandes à 2 800-3 000 Å et 3 200-3 500 Å (fig. 1). Il diffère notablement des spectres des divers composés indénofluoréniques précédemment obtenus, et il présente

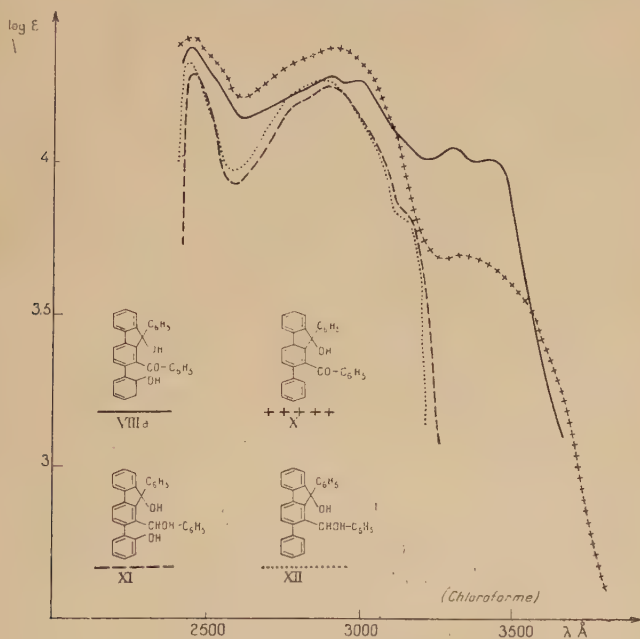


Fig. 1.

plutôt des analogies avec les spectres de fluorènes substitués. Les bandes à 3 200-3 500 Å seraient dues au groupement carbonyle car elles disparaissent dans le spectre du composé hydrogéné (XI) qui ne possède plus que le premier système de bandes à 2 800-3 000 Å (fig. 1).

Toutefois les résultats spectraux ne peuvent fournir d'indications valables, en faveur de structures envisagées, que si l'on peut les comparer à ceux qui sont obtenus avec des corps à structures très voisines. Pour cela, on a préparé le benzoyl-1 diphenyl-2,9 hydroxy-9 fluorène (X) par action du bromure de phénylmagnésium sur le chlorure d'acide (VII), lui-même obtenu à partir de l'acide correspondant : l'acide phényl-2

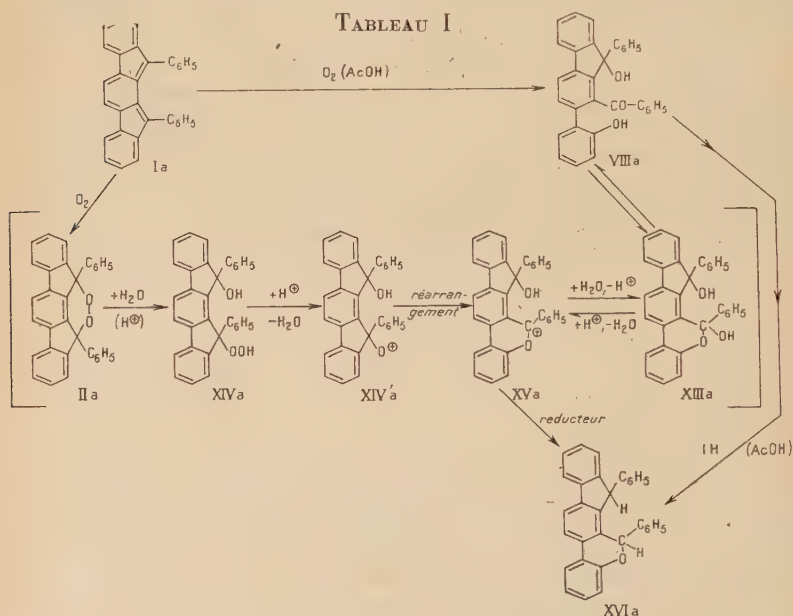


fluorénone-9 carboxylique-1, déjà connu (7). Ce dérivé benzoylé (X) fournit ensuite par réduction ( $\text{AlLiH}_4$ ) le phénylhydroxyméthyl-1 diphényl-2.9 hydroxy-9 fluorène (XII).

La comparaison du spectre d'absorption du composé d'autoxydation (VIIIa) et de celui du benzoyl-1 diphényl-2.9 hydroxy-9 fluorène (X) permet de constater une analogie très nette, avec toutefois, dans le cas de (VIIIa), un notable relèvement de la bande cétonique qui pourrait être attribué à l'interaction de l'hydroxyle phénolique et de la fonction cétone. Cette différence disparaît dans les courbes d'absorption des composés réduits correspondants (XI et XII), qui sont pratiquement superposables (fig. 1). De telles analogies spectrales sont l'indice de structures très voisines.

Cet ensemble de constatations, à la fois chimiques et spectrales, permet de considérer comme valable la formule (VIIIa) pour le composé résultant de l'autoxydation en milieu acide du diphénylindéno-fluorène (Ia).

Une confirmation supplémentaire de la structure proposée pourrait encore être trouvée dans le fait que le produit VIIIa donne une colora-



tion orangé-rouge en solution acétique et en présence d'un acide fort tel que l'acide bromhydrique ou l'acide sulfurique, bien qu'avec ce dernier elle soit plus faible et n'apparaisse qu'à chaud. Cette halochromie, qui n'est pas le fait de l'hydroxyle tertiaire, puisqu'elle n'existe

pas pour le composé correspondant non phénolique (X), pourrait s'interpréter en admettant l'existence d'un tautomère cyclique (XIIIa) pour l'hydroxy-cétone (VIIIa) (voir tableau I). Ce tautomère (XIIIa) formerait en milieu acide fort le cation carbonium (XVa) qui serait responsable de la coloration. Un tel type de tautomérisation cycle-chaîne, bien connu chez les hydroxy-aldéhydes ou hydroxy-cétones, comme les sucres, ou encore chez les hydroxy-hexanones, a également été mis en évidence chez des composés céto-phénoliques tels que l'hydroxy-2 benzyl-acétone <sup>(23)</sup> et des corps apparentés <sup>(24)</sup>.

Un fait qui semble confirmer cette hypothèse est le suivant : le cation carbonium (XVa) existant en milieu acide fort pourrait conduire, dans un milieu qui serait également réducteur, à un composé réduit tel que (XVIa). Or, lorsque l'hydroxy-cétone (VIIIa) est traitée par l'acide iodhydrique en solution acétique, l'on obtient deux composés isomères dont la composition centésimale correspond à cette formule (XVIa) et qui sont probablement les deux formes stéréochimiques du diphenyl-1.13.13 H 1.2 benzopyrano [3.4-a] fluorène. Les spectres d'absorption de ces deux isomères, très similaires (fig. 2), s'accordent avec la structure proposée ; en effet, bien que possédant une structure plus fine que le spectre de l'hydroxy-cétone (VIIIa), ils présentent, comme ce dernier, deux systèmes de bandes à 2 800-3 000 Å et 3 200-3 500 Å, mais l'on remarque surtout dans ces courbes un important relèvement de l'absorption correspondant à la bande 3 200-3 500 Å, due dans le spectre du composé d'autoxydation (VIIIa) au groupement cétonique de ce corps, relèvement que justifierait précisément ici la cyclisation supplémentaire portant sur ce groupe (fig. 2).

Il n'est d'ailleurs pas impossible qu'un équilibre entre les formes tautomères (VIIIa et XIIIa) existe déjà en solution même en l'absence d'acide fort, ce qui pourrait rendre compte du relèvement de la bande cétonique de l'hydroxy-cétone (XIIIa), par rapport à celle du composé non phénolique correspondant (X) (fig. 1).

De plus, ce tautomère cyclique (XIIIa) peut justement être invoqué comme un intermédiaire dans la formation de l'hydroxy-cétone (VIIIa) à partir du peroxyde cyclique (IIa) au cours de l'autoxydation en milieu acide du diphenyl-11.12 indéno [2,1-a] fluorène.

Le peroxyde cyclique (IIa) dont on a supposé la formation par autoxydation pourrait, en effet, conduire par hydrolyse acide à l'hydroperoxyde (XIVa). Ce comportement serait analogue à celui de l'endoperoxyde de mésodiphénylanthracène (XVII) hydrolysable, en solution dioxanique aqueuse et en présence d'acide sulfurique, en le diphenyl-9-10

<sup>(23)</sup> W. BAKER et J. WALKER, *J. Chem. Soc.*, 1935, 646.

<sup>(24)</sup> L. I. SMITH et R. B. CARLIN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, 64, 435.

hydroperoxy-9 hydroxy-10 dihydro-9.10 anthracène (XVIII) <sup>(25)</sup>, et à celui de l'endoperoxyde de phényl-9 méthoxy-10 anthracène (XIX), hydrolysable, encore plus facilement que le précédent, en solution acétonique aqueuse et en présence d'acide acétique, en hydroperoxyde de phénylanthrone (XX) <sup>(26)</sup>. Mais alors que, dans ces deux derniers cas,

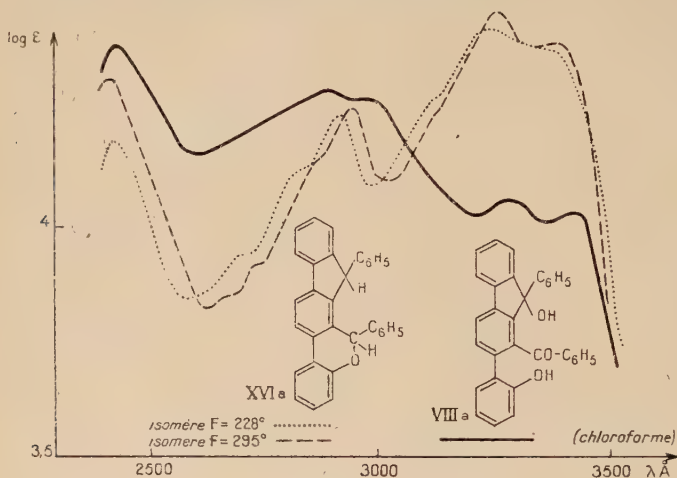
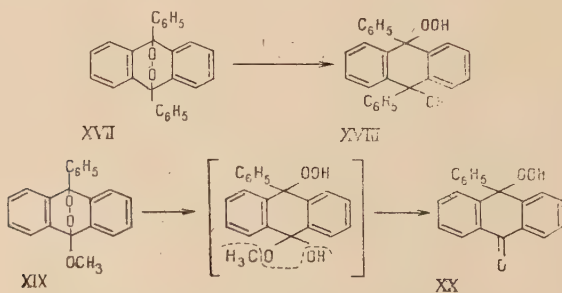


Fig. 2.

les hydroperoxydes formés (XVIII et XX) peuvent être isolés, le composé (XIVa), très instable, se transformerait très facilement par une scission acide, produite ici sans l'intervention d'un acide plus fort que l'acide acétique, d'une manière analogue à celle constatée pour de nombreux hydroperoxydes <sup>(27)</sup>.

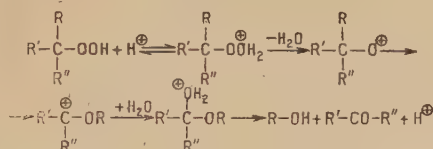


<sup>(25)</sup> C. PINAZZI, *C. R.*, 1947, **225**, 1012.

<sup>(26)</sup> Ch. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et J. RIGAUDY, *Bull. Soc. Chim.*, 1948 [5], **15**, 804.

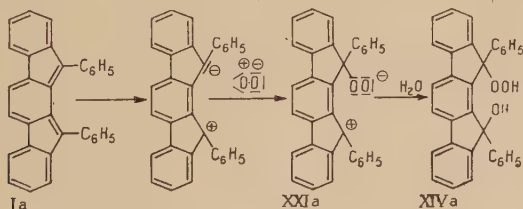
<sup>(27)</sup> A. V. TOBOLSKY et R. S. MESROBIAN, *Organic Peroxides*, Interscience Publishers, 1954, 117.

Comme nous l'avons dit plus haut le tautomère cyclique (XIIIa) peut être invoqué comme intermédiaire dans la formation de l'hydroxycétone (VIIIa), si l'on applique à la scission acide de l'hydroperoxyde (XIVa) envisagée ci-dessus le mécanisme proposé pour des scissions acides d'hydroperoxydes par Kharasch (<sup>28</sup>) et appuyé ensuite par des études cinétiques, notamment dans le cas de l'hydroperoxyde de cumène (<sup>29</sup>). Le trait principal de ce mécanisme, schématisé ci-dessous, est le réarrangement d'un cation oxygène en un ion carbonium, réarrangement similaire à celui envisagé par Criegee (<sup>30</sup>) pour la coupure acide de certains peresters.



La série des réactions se produisant au cours de l'autoxydation en milieu acide du diphenyl-11.12 indéno [2,1-a] fluorène (Ia) serait alors : Ia → IIa → XIVa → XIV'a → XVa → XIIIa → VIIIa (voir tableau I).

L'hypothèse de la formation primaire du peroxyde cyclique (IIa), lors de l'autoxydation du diphenylindénofluorène (Ia), paraît donc confirmée par les résultats de cette autoxydation en milieu acide. Il est à remarquer cependant que si l'hydroperoxyde (XIVa) peut être produit par hydrolyse du peroxyde cyclique (IIa), on peut tout aussi bien concevoir sa formation sans passer par ce dernier, en invoquant un mécanisme polaire pour l'autoxydation en milieu acide du diphenylindénofluorène (Ia) justifié par le caractère polaire que l'on a précédemment supposé à cet hydrocarbure (chap. premier) et le fait que l'on se trouve en milieu ionisant. Mais le peroxyde ionique (XXIa), formé en premier lieu, n'est rien d'autre que l'une des formes polarisées possibles du peroxyde cyclique (IIa), et faire une distinction entre les deux formes, dans les conditions de la réaction, ne paraît pas possible.



(<sup>28</sup>) M. S. KHARASCH, A. FONO et W. NUDENBERG, *J. Org. Chem.*, 1950, **15**, 748 ; *Ibid.*, 1951, **16**, 128.

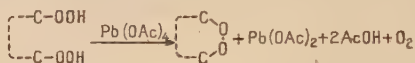
(<sup>29</sup>) F. H. SEUBOLD et W. E. VAUGHAN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 3790.

(<sup>30</sup>) R. CRIEGEE et R. KASPAR, *Ann.*, 1948, **560**, 127. Voir aussi : P. D. BARTLETT et J. L. KICE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 5591.

Le diphenyl-13.14 benzo [c] indéno [2,1-a] fluorène (Ib) se comporte d'une manière similaire à l'hydrocarbure précédent (Ia). Par autoxydation en présence d'acide acétique il conduit à un composé dont le spectre, différent de celui des corps diphenyldihydrobenzoindénofluoréniques, s'apparente à celui de l'hydroxycétone (VIIIa), et auquel nous attribuons par analogie la formule (VIIIb).

Ainsi, pour rendre compte de la formation des produits obtenus par autoxydation du diphenylindénofluorène (Ia) et de son benzologue (Ib), que ce soit en milieu neutre ou en milieu acide, en se référant à des réactions connues et à leur mécanisme établi par ailleurs, l'on se trouve toujours amené à envisager comme intermédiaire les peroxydes cycliques (IIa et IIb). On peut donc déduire de ces résultats que la formation de ces peroxydes est probable, mais que ces corps sont très instables. La raison de cette instabilité pourrait peut-être se rechercher dans le fait que ces peroxydes cycliques (IIa et IIb) ne sont pas transannulaires, comme le sont tous les peroxydes cycliques stables connus à ce jour (dont la structure est bien établie) et notamment les photooxydes d'acènes, mis à part cependant certains peroxydes alicycliques récemment obtenus, par voie chimique, par Criegee<sup>(31)</sup>.

Un fait tendant à confirmer cette instabilité des peroxydes (IIa et IIb) nous est encore fourni par ailleurs. En effet, une synthèse purement chimique de ces composés pouvait être envisagée, connaissant les résultats de travaux de Criegee, suivant lesquels des peroxydes cycliques peuvent être obtenus lorsque l'on traite par le tétracétate de plomb en milieu acétique des bishydroperoxydes de structure convenable<sup>(5)</sup> (31). Le schéma de réaction est le suivant :



Cependant, d'après les résultats précédents, l'application de cette réaction aux bishydroperoxydes (XXIIa et XXIIb), ne devait pas permettre d'isoler les peroxydes cycliques (IIa et IIb), supposés très instables, mais elle devait conduire à leurs produits de transformation en milieu acide, c'est-à-dire les hydroxycétones (VIIIa et VIIIb).

La préparation de ces bishydroperoxydes s'effectue facilement à partir du diphenyl-11.12 dibromo-11.12 dihydro-11.12 indéno [2,1-a] fluorène et de son benzologue (décrits dans le premier chapitre), par action du perhydrol à 80 p. 100 dans le dioxane, en présence de carbonate de sodium. On isole, par cristallisation fractionnée, deux stéréoisomères, relativement stables, de points de fusion différents, pour le

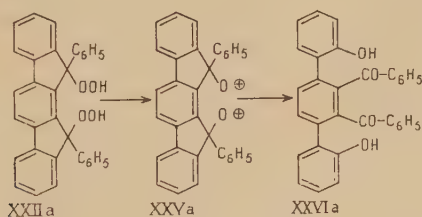
(31) R. CRIEGEE et G. PAULIG, *Ber.*, 1955, **88**, 712.



diphényl-11.12 dihydroperoxy-11.12 dihydro-11.12 indéno [2,1-*a*] fluorène (XXIIa) (l'isomère à bas point de fusion n'étant formé qu'en très faible quantité). Dans le second cas, on n'obtient qu'un seul isomère pour le diphényl-13.14 dihydroperoxy-13.14 dihydro-13.14 benzo [*c*] indéno [2,1-*a*] fluorène (XXIIb).

L'action du tétracétate de plomb sur ces bishydroperoxydes (XXIIa et XXIIb) donne, en conformité avec les prévisions, le benzoyl-1 ortho-hydroxyphényl-2 phényl-9 hydroxy-9 fluorène (VIIIa) et son benzo-logue (VIIIb). Il est donc vraisemblable que les peroxydes cycliques (IIa et IIb) se forment tout d'abord dans cette réaction, puis s'hydrolysent pour donner respectivement les monohydroperoxydes du type XIV, comme on l'a admis plus haut, lesquels subissent alors la scission acide en les hydroxy-cétones (VIIIa et VIIIb) (tableau II, p. 413).

A partir des bishydroperoxydes (XXIIa et XXIIb), il était d'ailleurs possible de vérifier que cette réaction classique de scission acide des hydroperoxydes pouvait effectivement se produire sur un tel type de structure dihydroindénofluorénique. L'action des acides sur les bishydroperoxydes (XXIIa et XXIIb) aurait pu aboutir, si chaque fonction hydroperoxyde réagissait indépendamment, à la formation de composés dicétoniques, du type XXVI par exemple, produits par l'intermédiaire de corps dipolaires (XXV) contenant deux cations oxygène, d'après le mécanisme de scission acide des hydroperoxydes précédemment appelé.



Or, le bishydroperoxyde (XXIIa), qui est stable en milieu acétique, se transforme, quand il y a seulement une faible teneur en acide sulfurique ou chlorhydrique, non pas en une dicétone telle que (XXVIa), mais en l'hydroxy-cétone (VIIIa) déjà obtenue par action du tétracétate de plomb sur le bishydroperoxyde (XXIIa) et par autoxydation acide du diphénylindénofluorène (Ia). Quant au bishydroperoxyde benzo-logue (XXIIb), il se résinifie complètement dans des conditions similaires.

Ce résultat indique que la réaction peut en effet avoir lieu sur la structure dihydroindénofluorénique, mais que, dans le cas du bishydroperoxyde (XXIIa), le réarrangement n'intéresse qu'une seule moitié de

la molécule. Il semble que les deux fonctions hydroperoxydes de ce composé sont en quelque sorte « associées » dans leur comportement vis-à-vis des acides forts et ne réagissent pas indépendamment avec ces réactifs. La raison de cette réaction apparemment dissymétrique pourrait être que l'existence, même transitoire, d'un composé dipolaire tel que XXVa, à charges non compensées, est peu probable.

Deux hypothèses peuvent rendre compte de la formation de l'hydroxy-cétone (VIIIa) dans ces conditions (voir tableau II). La première consiste à supposer que l'acide fort provoque tout d'abord une coupure hydrolytique de l'une des fonctions hydroperoxydes pour la transformer en une fonction alcool, avec formation du monohydroperoxyde (XIVa), puis d'imaginer une scission acide normale de ce monohydroperoxyde, comme indiqué précédemment (voir tableau I). Cette hypothèse est valable si l'on admet qu'une telle transformation d'une seule fonction hydroperoxyde en une fonction alcool, par l'action d'un acide fort tel que l'acide sulfurique, est une propriété particulière de ce bishydroperoxyde (XXIIa), car ce type de réaction ne se produit généralement pas en milieu acide dans d'autres cas. On sait, en effet, que certains monohydroperoxydes possèdent la propriété de se transformer en alcools correspondants et en oxygène, mais seulement en milieu basique, hydroperoxydes tertiaires tels que l'hydroperoxyde de cumène <sup>(32)</sup>, ou encore par thermolyse, hydroperoxyde de tertio-butyle <sup>(33)</sup> et hydroperoxyde de phénylanthrone <sup>(26)</sup>, par exemple. Cette dernière propriété se retrouve bien chez le bishydroperoxyde (XXIIa), et son benzologue (XXIIb), mais la décomposition par la chaleur de ces composés se produit de manière symétrique, avec dégagement d'oxygène (1/3 de molécule) pour aboutir aux diols correspondants, le diphenyl-11.12 dihydroxy-11.12 dihydro-11-12 indéno [2,1-a] fluorène (IIIa) et son benzologue (IIIb) (isomères à haut point de fusion). Remarquons au passage qu'un autre mode de décomposition possible ne se produit pas : celui qui conduirait à la formation de phénol et des indénofluorénediones correspondantes, décomposition semblable en particulier à celle du bishydroperoxyde de mésodiphénylanthracène donnant par pyrolyse du phénol et de l'anthraquinone <sup>(34)</sup>. La décomposition thermique cependant procède vraisemblablement par un mécanisme radicalique, ce qui n'est certainement pas le cas de la réaction avec les acides. Il est, par suite, difficile de comparer valablement ces réactions.

Une autre interprétation de la formation de l'hydroxy-cétone (VIIIa) par action des acides forts sur le bishydroperoxyde (XXIIa) peut alors être donnée. Elle consiste à envisager la formation primaire d'un

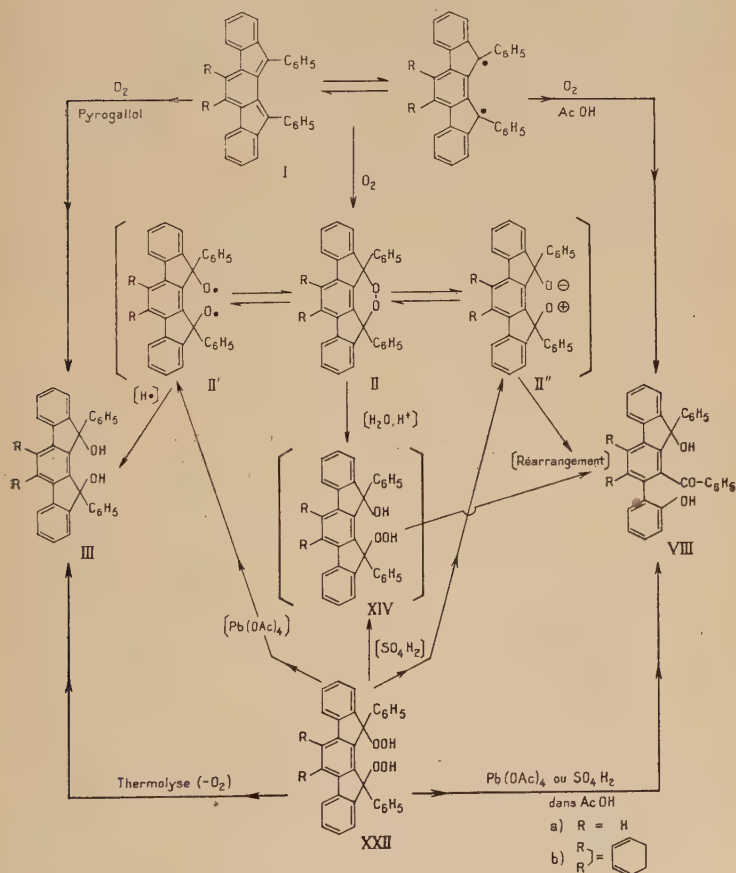
<sup>(32)</sup> M. S. KHARASCH, A. FONO, W. NUDENBERG et B. BISCHOF, *J. Org. Chem.*, 1952, 17, 212.

<sup>(33)</sup> N. A. MILAS et D. M. SURGENOR, *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, 68, 205.

<sup>(34)</sup> C. PINAZZI, *C. R.*, 1948, 226, 929.

composé dipolaire à charges compensées (II''a), pouvant conduire en milieu acide, soit au monohydroperoxyde (XIVa) par fixation d'eau, soit à l'hydroxy-cétone (VIIIa) par réarrangement direct du cation oxygène. Cette dernière hypothèse ne semble pas trop invraisemblable puisqu'elle pourrait rendre compte du fait, indiqué plus haut, que les

TABLEAU II



deux fonctions hydroperoxydes du bishydroperoxyde (XXIIa) semblent « associées » dans leur comportement vis-à-vis des acides forts. Remarquons également que la structure (II''a), qui n'est rien d'autre que l'une des formules ouvertes polarisées du peroxyde cyclique (IIa), pourrait être la forme active, en milieu acide, de ce peroxyde, représentée, en milieu neutre, par la formule diradicalique (II'a) (voir tableau II).

Du fait de l'insuffisance des bases expérimentales ces hypothèses sont, bien entendu, données sous toutes réserves ; leur confirmation éventuelle devra faire l'objet de travaux ultérieurs.

### Partie expérimentale.

#### *Autoxydation du diphenyl-11,12 indéno [2,1-a] fluorène (1a).* —

a) VITESSE DE LA RÉACTION. — Le diphenylindénofluorène absorbe rapidement l'oxygène dès qu'il est mis en solution. La vitesse de cette autoxydation est fonction de la température et de l'intensité de l'irradiation lumineuse. Elle est sensiblement la même que l'on opère, soit

Hydrocarbure	Solvant	Température	Eclairement	Durée réaction
5 mg	Benzène, 20 cm <sup>3</sup>	16°	Obscurité	3,30 h-4 h
5 mg	Benzène, 20 cm <sup>3</sup>	21°	Irradiation 2 000 W	40-42 min
5 mg	Benzène, 20 cm <sup>3</sup>	21°	Lumière diffuse	2,10 h-2,15 h
5 mg	Benzène, 10 cm <sup>3</sup>	21°	<i>Id.</i>	2,20 h-2,25 h
5 mg	Benzène, 20 cm <sup>3</sup>	30°	<i>Id.</i>	1,15 h-1,20 h
5 mg	<i>Id.</i>	40°	<i>Id.</i>	40-42 min
5 mg	<i>Id.</i>	50°	<i>Id.</i>	25-28 min
5 mg	Benzène, 10 cm <sup>3</sup>	50°	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>
5 mg	Benzène, 15 cm <sup>3</sup> AcOH, 5 cm <sup>3</sup>	50°	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>
5 mg	Benzène, 20 cm <sup>3</sup>	60°	<i>Id.</i>	18 à 20 min
5 mg	Xylène, 20 cm <sup>3</sup>	90°	<i>Id.</i>	3 min

en solution benzénique neutre, soit dans des solvants tels que le chloroforme, le sulfure de carbone, en présence d'antioxygènes tels que le pyrogallol, l'hydroquinone, le di-*t*-butyl-2.6 crésol-4, ou en présence d'acide acétique.

Ne pouvant envisager une étude cinétique très précise, l'on s'est contenté de déterminer les ordres de grandeur des vitesses relatives d'autoxydation par des essais comparatifs, effectués dans les mêmes conditions, la température seule étant variable. Pour cela, on fait barboter un courant d'oxygène à vitesse constante dans des solutions benzéniques de diphénylindénofluorène et l'on note les temps au bout desquels la coloration violette initiale de la solution disparaît (voir tableau ci-contre).

*b*) MESURE DE L'ABSORPTION D'OXYGÈNE. — Les mesures sont faites dans un appareil où l'agitation de la solution en présence d'oxygène

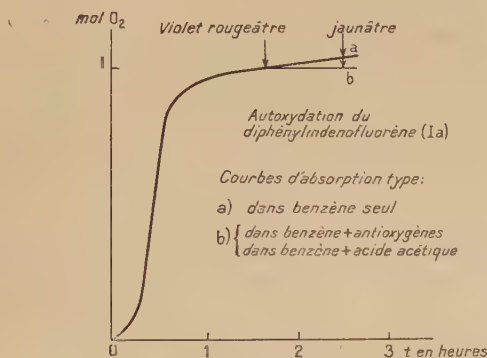


Fig. 3.

est assurée par un système magnétique et la température maintenue constante par un thermostat. Les essais, effectués à 25°, ont porté sur 50 mg de l'hydrocarbure (Ia) dissous dans 10 cm<sup>3</sup> de solvant, benzène, sulfure de carbone, chloroforme, puis sur les mêmes solutions benzéniques contenant des quantités d'antioxygènes variant de 2 à 25 mg, et enfin des quantités d'acide acétique variant de 0,1 à 2 cm<sup>3</sup>.

Dans tous les cas une molécule d'oxygène est toujours absorbée par molécule d'hydrocarbure au moment où la solution a perdu sa coloration violette et est devenue jaune pâle. Dans le benzène, le sulfure de carbone, ou le chloroforme, seuls, l'absorption d'oxygène se poursuit



ensuite au-delà de ce seuil avec une extrême lenteur. Avec les additifs indiqués ci-dessus cette absorption ultérieure est considérablement ralentie ou même totalement supprimée (voir courbes, p. 45).

c) PRODUITS OBTENUS PAR AUTOXYDATION DANS LE BENZÈNE (OU  $\text{CS}_2$ , OU  $\text{CHCl}_3$ ) SANS ADDITIFS — Quelles que soient les conditions opératoires (solvants, concentration, température, absence d'irradiation, irradiation solaire ou artificielle) on obtient toujours, après avoir chassé le solvant sous vide à froid, des produits ayant le même aspect : poudre jaune beige incristallisable, très soluble dans les solvants usuels sauf l'alcool et le cyclohexane où elle précipite à l'état amorphe sans pouvoir être purifiée, et qui retient généralement une certaine quantité de solvant qui ne s'élimine que par chauffage sous vide.

*Analyses* (effectuées sur un même échantillon de produit brut obtenu par autoxydation dans le benzène, et désolvaté à  $100^\circ$  sous un vide de 0,5 mm) :

Calc. p. 100 pour  $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (IIa) : C, 88,05 ; H, 4,62 ; O, 7,3 ; Hm, 0. — Tr. : a) C, 86,4 ; H, 4,9 ; b) C, 85,6 ; H, 4,9 ; O, 9,6 ; Hm, 0,27 ; c) C, 85,4 ; H, 4,8.

*Masse moléculaire.* — Mesures effectuées par cryoscopie dans le benzène. 1) *Sur produit amorphe désolvaté*, puis redissous dans le benzène :  $M = 824$ . 2) *Directement sur solution benzénique autoxydée* : au moment de la décoloration :  $M = 268$  ; 5 heures plus tard ;  $M = 454$  ; 6 semaines plus tard ;  $M = 633$ .

(Masse moléculaire théorique du peroxyde cyclique (IIa) :  $M = 436$ .)

*Pyrolyse.* — Chauffé sous bon vide le produit fond vers  $160^\circ\text{--}180^\circ$  sans dégagement gazeux. On ne peut extraire du produit décomposé aucun corps cristallisé.

*Essais de réduction.* — 1) Iodure de potassium-acétique : libération d'iode assez lentement à froid ; produit incristallisable.

2) Zinc et acide acétique à l'ébullition : produit incristallisable.

3) Hydrure de lithium et d'aluminium dans le tétrahydrofuranne, à l'ébullition : on peut isoler une très faible quantité d'un produit cristallisé : petites aiguilles incolores (xylène),  $F_{\text{inst}} = 240^\circ$ , formule brute  $(\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{O}_3)_n$ .

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 84,19 ; H, 5,30. — Tr. : C, 84,0 ; H, 5,6 ; Hm, 0,08 (à froid), 0,68 (à chaud).

Spectre :  $\lambda_m$  (log  $\epsilon$ ) : 2440 (4,24) ; 2900 (4,16). Concentration (mg/l  $\text{CHCl}_3$ ) : 25,2.

(Ce spectre est très similaire à celui du phénylhydroxyméthyl-1 ortho-hydroxyphényl-2 phényl-9 hydroxy-9 fluorène (XI), dont ce composé pourrait être le stéréoisomère.)

Il n'a pu être obtenu de produit cristallisé par autoxydation en solvant neutre sans additif que dans deux cas :

— dans l'éther : quelques cristaux de diphényl-11.12 dihydroxy-11.12 dihydro-11.12 indéno [2,1-*a*] fluorène (IIIa, isomère à haut point de fusion), identifiés par point de fusion du mélange et le spectre U. V. ;

— dans le sulfure de carbone : traces d'un composé  $F_{\text{inst}} = 266^{\circ}\text{--}268^{\circ}$ , dont le spectre U. V. est identique à celui du benzoyl-1 ortho-hydroxyphényl-2 phényl-9 hydroxy-9 fluorène (VIIIa).

d) PRODUITS OBTENUS PAR AUTOXYDATION DANS LE BENZÈNE EN PRÉSENCE D'ANTIOXYGÈNES. — Le produit cristallisé isolé est le diphényl-11.12 dihydroxy-11.12 dihydro-11.12 indéno [2,1-*a*] fluorène (IIIa), isomère à haut point de fusion ( $F_{\text{inst}} = 276^{\circ}$ ).

Antioxygènes utilisés (pour 50 mg d'hydrocarbure) :

1) *Di-t-butyl-2.6 crésol-4 (ionol)* ; de 2 à 25 mg : résine semblable à celle obtenue dans les essais sans antioxygène.

2) *Hydroquinone* ; 2 mg : résine ; 25 mg : quantité de diol obtenu 7 mg Rdt 13 p. 100, bâtonnets (chloroforme-cyclohexane),  $F_{\text{inst}} = 263^{\circ}\text{--}265^{\circ}$ , (identifiés par l'épreuve du mélange).

3) *Pyrogallol* ; 2 mg : résine ; 25 mg : quantité de diol obtenu 40 mg, Rdt 74 p. 100, bâtonnets (chloroforme-cyclohexane),  $F_{\text{inst}} = 268^{\circ}\text{--}270^{\circ}$  (identifiés par l'épreuve du mélange).

e) PRODUIT OBTENU PAR AUTOXYDATION DANS LE BENZÈNE EN PRÉSENCE D'ACIDE ACÉTIQUE. — Ce produit est le benzoyl-1 ortho-hydroxyphényl-2 phényl-9 hydroxy-9 fluorène (VIIIa).

Pour 50 mg de diphénylindénofluorène dans 10 cm<sup>3</sup> de benzène : 0,1 cm<sup>3</sup> d'acide acétique, formation de résines ; 1 cm<sup>3</sup> d'acide acétique, quantité obtenue 22 mg, Rdt 49 p. 100,  $F_{\text{inst}} = 262^{\circ}\text{--}263^{\circ}$  ; 2 cm<sup>3</sup> d'acide acétique, quantité obtenue 32 mg, Rdt 57 p. 100,  $F_{\text{inst}} = 265^{\circ}\text{--}267^{\circ}$ . La préparation de ce composé se fait avantageusement par la technique indiquée ci-dessous.

BENZOYL-1 ORTHO-HYDROXYPHÉNYL-2 PHÉNYL-9 HYDROXY-9 FLUORÈNE : C<sub>32</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> (VIIIa). — On dissout 0,2 g de diphénylindénofluorène (Ia) dans un mélange de 40 cm<sup>3</sup> de dioxane et de 20 cm<sup>3</sup> d'acide acétique, et l'on fait passer dans cette solution un lent courant d'oxygène jusqu'à disparition de la coloration violette. La solution jaune pâle est versée dans l'eau, et le précipité essoré et lavé à l'eau est recristallisé dans le xylène. Par recristallisation lente on obtient des feuillets prismatiques incolores solvatés avec 1/2 mol. de solvant ; par recristallisation rapide on obtient de fins bâtonnets partiellement solvatés (désolvatation facile

par chauffage ou par simple lavage à l'éther).  $F_{\text{inst}} = 271^\circ$ , quantités obtenues 0,14 à 0,15 g, Rdt 62 à 66 p. 100.

*Anal.* . Calc. p. 100 : C, 84,56; H, 4,88; Hm, 0,44. — Tr. : C, 84,5; H, 4,9; Hm, 0,45.

Spectre :  $\lambda_m$  (log  $\epsilon$ ) : 2 430 (4,39); 2 870 (4,29); 3 280 (4,06); 3 420 (4,03). Concentration (mg/l  $\text{CHCl}_3$ ) : 35.

Ce composé peut également se préparer à partir du diphenyldibromo-indénofluorène (XIIa, chap. premier) sans isoler l'hydrocarbure (Ia). Le dérivé dibromé est traité par le cuivre en solution benzénique dans les conditions habituelles. Après filtration et évaporation à sec, le produit brut est dissous dans un mélange dioxane-acide acétique et autoxydé. Le produit obtenu de cette manière ne peut être isolé très pur que par chromatographie sur alumine, en utilisant comme solvant d'adsorption le dioxane, et comme solvants d'élution le cyclohexane puis l'alcool. Rdt (à partir du dérivé dibromé) environ 50 p. 100.

L'hydroxy-cétone (VIIIa) se dissout dans l'acide sulfurique pur avec coloration rouge foncé. En solution acétique et en présence d'acide sulfurique cette coloration n'apparaît que faiblement et à chaud, alors qu'elle est déjà très intense à froid en présence d'acide bromhydrique. Elle se dissout également dans la potasse méthylique à 5 p. 100 avec coloration jaune, qui disparaît par addition d'un solvant, tel que l'éther ou le benzène, ou par addition d'eau avec reprécipitation du composé (VIIIa) inaltéré.

L'hydroxy-cétone (VIIIa) ne se réduit que très difficilement par le zinc et l'acide acétique à l'ébullition. Elle se réduit plus facilement par l'hydruure de lithium et d'aluminium, ou encore par l'acide iodhydrique-acétique, les produits obtenus avec ces deux réactifs étant d'ailleurs différents. Elle ne réagit pas avec le chlorhydrate d'hydrazine ou de phénylhydrazine à l'ébullition d'une solution alcoolique; elle est résinée par le bromure de phénylmagnésium à l'ébullition dans le benzène, et conduit avec l'anhydride acétique ou encore le sulfate de méthyle, à des mélanges de produits difficilement purifiables.

PHÉNYLHYDROXYMÉTHYL-1 ORTHOHYDROXYPHÉNYL-2 PHÉNYL-9 HYDROXY-9 FLUORÈNE :  $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}_3$  (XI). — On dissout à froid 0,1 g de l'hydroxy-cétone (VIIIa) dans 2  $\text{cm}^3$  de tétrahydrofuranne anhydre, puis on ajoute rapidement par petites portions 0,05 g d'hydruure de lithium et d'aluminium. La liqueur prend une teinte jaune pâle, puis devient rose. On porte à l'ébullition 4 à 5 minutes; la coloration rose s'intensifie puis fait place à une teinte jaune pâle. La solution, séparée de l'excès de  $\text{AlLiH}_4$ , est versée dans 100  $\text{cm}^3$  d'éther. Le résidu de  $\text{AlLiH}_4$  est lavé par un peu de tétrahydrofuranne. Les solutions étherée et tétrahydrofurannique sont réunies et, après filtration, lavées par  $\text{HCl}$  à 10 p. 100, puis à l'eau. L'éther est chassé complètement et le produit

brut jaunâtre est recristallisé directement dans l'éthanol. Feuilletts rectangulaires incolores solvatés avec 2 mol. de solvant,  $F_{\text{inst}} = 150^{\circ}\text{--}160^{\circ}$  avec bouillonnement et resolidification lente, quantités obtenues 50 à 60 mg, Rdt 50 à 60 p. 100. La désolvatation est assez difficile et n'est obtenue complètement que par chauffage à  $140^{\circ}$  sous un vide de 0,5 mm de Hg,  $F_{\text{inst}} = 205^{\circ}\text{--}206^{\circ}$  (le point de fusion du produit désolvaté peut varier entre  $180^{\circ}$ , avec resolidification, et  $205^{\circ}\text{--}206^{\circ}$ , suivant l'allure du chauffage, par suite d'un dimorphisme).

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 84,19 ; H, 5,30 ; Hm, 0,66. — Tr. : C, 84,3 ; H, 5,3 ; Hm, 0,71.

Spectre :  $\lambda_m$  (log  $\epsilon$ ) : 2,450 (4,30) ; 2,880 (4,27). Concentration (mg/l  $\text{CHCl}_3$ ) : 28,2.

BENZOYL-1 ORTHO-HYDROXYPHÉNYL-2 PHÉNYL-9 CHLORO-9 FLUORÈNE :  $\text{C}_{32}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{Cl}$  (IX). — On introduit 0,1 g de l'hydroxy-cétone (VIIIa) dans une suspension de 0,1 g de carbonate de sodium (rigoureusement sec) dans 2  $\text{cm}^3$  de chlorure de thionyle (fraîchement redistillé) ; on abandonne 1/2 heure à la température ambiante. Le produit se dissout rapidement et la solution devient rose pâle. On chasse ensuite complètement le  $\text{SOCl}_2$  à froid sous vide, puis on extrait le produit brut à l'éther à l'ébullition. Par concentration de la solution éthérée, filtrée, on obtient environ 0,1 g de produit,  $F_{\text{inst}} = 275^{\circ}\text{--}278^{\circ}$ . Ce produit est recristallisé par dissolution dans 15 à 18  $\text{cm}^3$  de benzène bouillant et concentration à 6-8  $\text{cm}^3$ , puis 2-3  $\text{cm}^3$ . On obtient ainsi deux portions de prismes incolores, 8/4 mg, Rdt 80 p. 100,  $F_{\text{inst}} = 282^{\circ}\text{--}284^{\circ}$ .

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 81,26 ; H, 4,47 ; Cl, 7,50 ; Hm, 0,21. — Tr. : C, 81,4 ; H, 4,7 ; Cl, 7,7 ; Hm, 0,25.

Spectre :  $\lambda_m$  (log  $\epsilon$ ) : 2,500 (4,42) ; 2,930 (4,19). Concentration (mg/l  $\text{CHCl}_3$ ) : 35,4.

Ce composé est soluble dans la potasse méthylique à 5 p. 100 avec coloration jaune.

*Hydrolyse.* — On dissout 20 mg du dérivé chloré (IX) dans 5  $\text{cm}^3$  de dioxane. On ajoute 5  $\text{cm}^3$  d'eau, et l'on porte à l'ébullition pendant 30 minutes. Après refroidissement on extrait à l'éther. Le produit brut obtenu par évaporation à sec de la solution éthérée est recristallisé dans quelques gouttes de xylène, quantité obtenue 16 mg, Rdt 85 p. 100,  $F_{\text{inst}} = 266^{\circ}\text{--}268^{\circ}$ , de l'hydroxy-cétone (VIIIa). Pas de dépression du point de fusion en mélange avec le produit  $F_{\text{inst}} = 271^{\circ}$  obtenu précédemment.

DIPHÉNYL-1.13 I3H-1.2 BENZOPYRANO[3,4-a] FLUORÈNE :  $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{O}$  (XVI). — A 0,1 g de l'hydroxy-cétone (VIIIa) on ajoute 10  $\text{cm}^3$  d'une solution acétique d'acide iodhydrique à environ 20 p. 100, et l'on abandonne 45 minutes à la température ambiante. On verse la liqueur dans une

solution aqueuse de thiosulfate de sodium et l'on reprend à l'éther le précipité. Le produit brut est un mélange de trois produits : les deux isomères du composé (XVI), et un corps minéral soluble dans les solvants organiques. On sépare ces produits par cristallisation fractionnée. Pour cela on dissout le mélange à chaud dans le benzène. L'isomère à haut point de fusion cristallise par refroidissement et est lavé à l'acétate d'éthyle. Les solutions rassemblées sont amenées à sec, et le produit obtenu redissous à chaud dans l'acétate d'éthyle. Le produit minéral se sépare par refroidissement, puis l'on obtient finalement l'isomère à bas point de fusion que l'on recristallise dans un mélange acétate d'éthyle-alcool.

a) *Isomère à haut point de fusion.* — Quantité obtenue 58 mg, Rdt 62 p. 100,  $F_{\text{inst}} = 290^{\circ}\text{--}293^{\circ}$ . Aiguilles incolores (benzène),  $F_{\text{inst}} = 294^{\circ}\text{--}295^{\circ}$ .

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 90,96 ; H, 5,25 ; Hm, o. — Tr. : C, 90,7 ; H, 5,3 ; Hm, o.

Spectre :  $\lambda_m$  (log  $\varepsilon$ ) : 2 420 (4,33) ; 2 945 (4,27) ; 3 265 (4,48). Concentration (mg/l  $\text{CHCl}_3$ ) : 20,5.

b) *Isomère à bas point de fusion.* — Quantité obtenue 22 mg, Rdt 23 p. 100,  $F_{\text{inst}} = 210^{\circ}\text{--}212^{\circ}$ . Prismes incolores (acétate d'éthyle-éthanol),  $F_{\text{inst}} = 226^{\circ}$  avec resolidification et  $F_{\text{inst}} = 228^{\circ}$ .

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 90,96 ; H, 5,25 ; Hm, o. — Tr. : C, 90,6 ; H, 5,5 ; Hm, o.

Spectre :  $\lambda_m$  (log  $\varepsilon$ ) : 2 425 (4,19) ; 2 920 (4,25) ; 3 240 (4,44). Concentration (mg/l  $\text{CHCl}_3$ ) : 29,8.

Ces deux isomères du composé (XVI) sont insolubles dans l'acide sulfurique pur, et également dans la potasse méthylique.

c) *Produit minéral.* — Non identifié, soluble à chaud dans le cyclohexane où il cristallise par refroidissement en feuillets incolores brillants, devenant lentement opaques et jaune pâle ; quantité obtenue 10 mg,  $F_{\text{inst}} = 116^{\circ}\text{--}117^{\circ}$  avec resolidification et nouvelle fusion à  $120^{\circ}\text{--}121^{\circ}$ .

BENZOYL-1 DIPHÉNYL-2.9 HYDROXY-9 FLUORÈNE :  $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{O}_2$  (X). — A une solution de 0,5 g du chlorure de l'acide phényl-2 fluorénone-9 carboxylique-1 (VII) (voir partie expérimentale chapitre premier) dans 250  $\text{cm}^3$  d'éther anhydre on ajoute, sous atmosphère d'azote, 0,6 g de bromure de phénylmagnésium en solution dans l'éther (léger excès par rapport à la quantité théorique : 2 mol.), et l'on abandonne 1 heure à la température ambiante. On observe l'apparition d'une coloration rouge fugace qui devient orangé pâle en même temps qu'il se forme un précipité orange. L'on verse sur de la glace pilée contenant un peu



d'acide chlorhydrique. La solution étherée est lavée au carbonate de sodium afin d'extraire une petite quantité de produit acide, puis à l'eau. Par concentration de cette solution, jaune pâle, à environ 4 cm<sup>3</sup> on obtient un précipité de produit blanc souillé de résines que l'on élimine par lavages à l'éther. Quantité obtenue 0,22 g,  $F_{\text{inst}} = 230^\circ$ . Prismes incolores (acétate d'éthyle),  $F_{\text{inst}} = 239^\circ$ , quantité obtenue 0,18 g, Rdt 36 p. 100.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 87,64 ; H, 5,05 ; Hm, 0,23. — *Tr.* : C, 87,5 ; H, 4,9 ; Hm, 0,26.

Spectre :  $\lambda_m$  (log  $\varepsilon$ ) : 2 440 (4,43) ; 2 910 (4,40) ; 3 340 (3,70). Concentrations (mg/l CHCl<sub>3</sub>) : 19,9 (2 400-3 000) ; 39,8 (3 000-3 800).

Il est à remarquer que la réaction du bromure de phénylmagnésium, même en large excès (6 mol.), avec le chlorure d'acide (VII), s'arrête au dérivé benzoylé (X). Si l'on utilise le phényllithium en quantité théorique (2 mol.) on obtient ce même composé avec un rendement voisin ; lorsque ce réactif est en excès, il se forme un mélange difficilement purifiable et non pas un isomère du composé (X) ainsi qu'on l'avait annoncé antérieurement (A. Le Berre, *C. R.*, 1956, 242, 1871).

PHÉNYLHYDROXYMÉTHYL-1 DIPHÉNYL-2.9 HYDROXY-9 FLUORÈNE : C<sub>32</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (XII). — On procède comme pour le composé (XI), à partir de 0,1 g du dérivé benzoylé (X). Le produit brut est recristallisé dans l'éthanol ; feuilletts incolores, solvatés avec 1/2 mol. de solvant,  $F_{\text{inst}}$  (désolvaté à 120°/0,5 mm de Hg) = 180°-181°, quantité obtenue 83 mg, Rdt 75 p. 100.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 87,24 ; H, 5,49 ; Hm, 0,46. — *T.* : C, 87,0 ; H, 5,3 ; Hm, 0,49.

Spectre :  $\lambda_m$  (log  $\varepsilon$ ) : 2 440 (4,35) ; 2 880 (4,29). Concentration (mg/l CHCl<sub>3</sub>) : 37.

AUTOXYDATION DU DIPHÉNYL-1.3.14 BENZO [c] INDÉNO [2,1-a] FLUORÈNE (Ib). — Cet hydrocarbure est extrêmement autoxydable. Ses solutions vert foncé se décolorent en quelques secondes au contact de l'air et deviennent jaune brunâtre. Elles conduisent par évaporation à des mélanges très résineux, d'où l'on peut extraire avec difficultés de faibles quantités d'un produit cristallisé qui est l'isomère à haut point de fusion du diphenyl-1.3.14 dihydroxy-1.3.14 dihydro-1.3.14 benzo [c] indéno [2,1-a] fluorène (IIIb). Lorsque l'on traite le dérivé dibromé (XIIb, chap. premier) par du cuivre actif, en présence d'air, en solution étherée, les rendements en diol sont de l'ordre de 15 p. 100. La même réaction effectuée en solution benzénique ne conduit qu'à quelques cristaux de ce diol, mais les rendements s'élèvent à environ 25 p. 100, si l'on opère en présence de pyrogallol.

ORTHO-HYDROXYPHÉNYL-5 BENZOYL-6 PHÉNYL-7 HYDROXY-7 H-BENZO [c] FLUORÈNE :  $C_{36}H_{24}O_3$  (VIIIb). — On traite 0,5 g du dérivé dibromé (XIIb, chap. premier), dissous dans 50 cm<sup>3</sup> de benzène contenant 5 cm<sup>3</sup> d'acide acétique par 0,5 g de cuivre actif, pendant 1 heure à la température ambiante et en présence d'air. La solution est filtrée, lavée à l'eau, puis évaporée à sec. Le produit brut très résineux est lavé par de petites quantités d'éther, puis recristallisé plusieurs fois dans le xylène. Quantité obtenue 0,12 g, Rdt 29 p. 100,  $F_{inst} = 315^{\circ}-319^{\circ}$ . Fines aiguilles incolores (xylène),  $F_{inst} = 318^{\circ}-319^{\circ}$ .

*Anal.* : Calc. p. 200 : C, 85,69; H, 4,79; Hm, 0,40. — Tr. : C, 85,9; H, 5,0; Hm, 0,39.

Spectre :  $\lambda_m$  (log  $\varepsilon$ ) : 2 450 (4,67); 3 380 (4,12); 3 650 (3,92). Concentration (mg/l  $CHCl_3$ ) : 18,5.

Ce composé se dissout dans la potasse méthylique à 5 p. 100 en donnant une coloration jaune.

On peut également isoler dans les solutions de cristallisation une faible quantité du diol (IIIb).

**Bishydroperoxydes indénofluoréniques.** — DIPHÉNYL-11.12 DIHYDROPEROXY-11.12 DIHYDRO-11.12 INDÉNO [2.1-a] FLUORÈNE :  $C_{32}H_{22}O_4$  (XXIIa). — On dissout 1 g de diphényldibromoindénofluorène (XIIa, chap. premier) dans 100 cm<sup>3</sup> de dioxane. On ajoute à la solution, refroidie dans un bain d'eau glacée, 1 g de carbonate de sodium, puis goutte à goutte, mais rapidement, 20 cm<sup>3</sup> de perhydrol à 80 p. 100. On plonge le mélange dans un bain à 50° et l'on agite pendant 30 minutes. La solution jaune pâle devient d'abord plus foncée, puis incolore. On verse dans un grand volume d'eau, et l'on extrait à l'éther le précipité blanchâtre formé. Après plusieurs lavages à l'eau, on chasse le solvant sous vide. Par addition de quelques centimètres cubes d'éther (4 à 5 cm<sup>3</sup>) l'isomère à haut point de fusion cristallise; quantité obtenue 0,68 g,  $F_{inst} = 250^{\circ}-255^{\circ}$ . La solution étherée de cristallisation, concentrée à 1 cm<sup>3</sup>, est diluée par 1 cm<sup>3</sup> de cyclohexane; on obtient ainsi des cristaux de l'isomère à bas point de fusion qui sont lavés au cyclohexane, puis à l'éther; quantité obtenue 70 mg,  $F_{inst} = 200^{\circ}$  (solvaté).

a) *Isomère à haut point de fusion.* — Le produit  $F_{inst} = 250^{\circ}-255^{\circ}$  est recristallisé dans le benzène. Feuilletts prismatiques incolores, solvatés avec 1/2 mol. de solvant qui s'élimine facilement à 80° sous vide (0,5 mm de Hg),  $F_{inst}$  (désolvaté) = 260°-262°, quantité obtenue 0,54 g, Rdt 65 p. 100.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 81,68; H, 4,71; Hm, 0,43. Tr. : C, 81,7; H, 4,7; Hm, 0,41.

Spectre :  $\lambda_m$  (log  $\varepsilon$ ) : 2 405 (4,52); 3 225 (4,53); 3 400 (4,45). Concentration (mg/l  $CHCl_3$ ) : 13,9.

b) *Isomère à bas point de fusion.* — Le produit  $F_{\text{inst}} = 200^\circ$  est recristallisé dans le benzène ( $0,5 \text{ cm}^3$ ). Par recristallisation lente : prismes incolores, solvatés avec 2 mol. de solvant qui s'éliminent à  $80^\circ$  sous vide ( $0,5 \text{ mm de Hg}$ ),  $F_{\text{inst}} = 232^\circ\text{--}234^\circ$ , quantité obtenue 47 mg, Rdt 6 p. 100.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 81,68 ; H, 4,71 ; Hm, 0,43. — Tr. : C, 81,2 ; H, 4,7 ; Hm, 0,43.

Spectre :  $\lambda_m$  ( $\log \epsilon$ ) : 2 420 (4,52) ; 3 200 (4,57) ; 3 375 (4,47). Concentration (mg/l  $\text{CHCl}_3$ ) : 13,3.

Ces deux bishydroperoxydes libèrent rapidement de l'iode, à froid, d'une solution acétique d'iodure de potassium. Ils se dissolvent dans l'acide sulfurique pur avec coloration rouge foncé.

Les solutions acétiques se colorent rapidement en orangé-rouge en présence d'acide sulfurique, et instantanément en présence d'acide bromhydrique. Ils sont stables dans l'acide acétique seul, à froid ainsi qu'à chaud.

*Pyrolyse.* — 0,1 g de bishydroperoxyde (XXIIa),  $F_{\text{inst}} = 260^\circ\text{--}262^\circ$  est chauffé dans le vide (quelques  $1/10$  de millimètre de Hg) ; le produit commence à s'altérer vers  $195^\circ$  avec début de dégagement gazeux. Ce dégagement devient notable à  $200^\circ$  ; après 10 minutes de chauffage à cette température, on procède à l'analyse du gaz dégagé :  $2,30 \text{ cm}^3$ , à  $19^\circ$ , sous 760 mm. Le gaz se compose principalement de gaz carbonique (13 p. 100) et d'oxygène (83 p. 100). La quantité d'oxygène libre recueillie représente 37 p. 100 de la quantité calculée pour la libération de 1 mol. d'oxygène. Il ne se forme pas de phénol. Le résidu de la pyrolyse, noirâtre, est recristallisé dans un mélange de chloroforme et de cyclohexane ; il fournit 33 mg (35 p. 100),  $F_{\text{inst}} = 267^\circ\text{--}270^\circ$ , de l'isomère à haut point de fusion du diphenyl-11.12 dihydroxy-11.12 dihydro-11.12 indéno [2,1-a] fluorène (IIIa) ; il ne contient apparemment pas d'indéno [2,1-a] fluorènedione-11.12 (Ia, chap. premier).

*Action du tétracétate de plomb.* — On dissout en tiédissant 0,125 g de bishydroperoxyde (XXIIa),  $F_{\text{inst}} = 260^\circ\text{--}262^\circ$  dans  $5 \text{ cm}^3$  de dioxane. Après refroidissement, on ajoute  $5 \text{ cm}^3$  d'une solution acétique de tétracétate de plomb M/10, et l'on abandonne  $1/2$  heure à la température ambiante. La solution devient jaune orangé (par frottement sur les parois on provoque l'apparition de bulles gazeuses). On verse la solution dans l'éther, et on lave à la soude à 5 p. 100, puis à l'acide chlorhydrique à 10 p. 100, et finalement à l'eau. On chasse complètement le solvant et l'on fait cristalliser le produit brut résineux dans un mélange d'éther et de cyclohexane. Bâtonnets prismatiques incolores (xylène),  $F_{\text{inst}} = 268^\circ\text{--}270^\circ$ , quantité obtenue 45 mg, Rdt 37 p. 100, de benzoyl-1 ortho-hydroxyphényl-2 phényl-9 hydroxy-9 fluorène (VIIIa).

*Action des acides forts dilués.* — Une suspension de 0,1 g du bis-hydroperoxyde (XXIIa) ( $F_{\text{inst}} = 260^{\circ}\text{--}262^{\circ}$ ) dans 50 cm<sup>3</sup> d'acide acétique, contenant 0,1 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique pur, est abandonnée 24 heures à la température ambiante. Le produit se dissout lentement et il apparaît une coloration orangé-rouge. On verse dans l'eau et le précipité est repris à l'éther. Après lavages à l'eau, on chasse complètement le solvant et fait cristalliser le produit brut résineux dans une petite quantité de benzène, puis dans le xylène.  $F_{\text{inst}} = 268^{\circ}\text{--}270^{\circ}$ , quantité obtenue 32 mg, Rdt 33 p. 100 d'hydroxy-cétone (VIIIa).

La réaction effectuée dans les mêmes conditions avec de l'acide chlorhydrique : 0,1 g (XXIIa), 50 cm<sup>3</sup> AcOH + 1 cm<sup>3</sup> HCl pur, donne des résultats similaires : 33 mg (benzène) (VIIIa),  $F_{\text{inst}} = 265^{\circ}\text{--}267^{\circ}$ . Il se forme également dans cette réaction des traces du dérivé chloré (IX).

DIPHÉNYL-13.14 DIHYDROPEROXY-13.14 DIHYDRO-13.14 BENZO [c] INDENO [2,1-a] FLUORÈNE : C<sub>36</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub> (XXIIb). — On dissout 0,5 g de diphényldibromobenzoindénofluorène (XIIb, chap. premier) dans 50 cm<sup>3</sup> de dioxane. On ajoute 0,25 g de carbonate de sodium, puis, en refroidissant dans un bain d'eau glacée, 10 cm<sup>3</sup> de perhydrol à 80 p. 100. On laisse revenir à la température ambiante et l'on agite doucement pendant environ 24 heures. La solution qui est finalement jaune très pâle est versée dans un grand volume d'eau, et le précipité est extrait à l'éther. Après lavages à l'eau le solvant est éliminé sous vide. On recristallise le produit brut par dissolution dans environ 100 cm<sup>3</sup> d'éther bouillant, et concentration à environ 20 cm<sup>3</sup>, puis 5 cm<sup>3</sup>. On obtient ainsi, après lavage à l'éther, deux portions de produit pur. Bâtonnets prismatiques jaune très pâle, solvatés avec 1/2 mol. d'éther, quantité obtenue 0,41 g, Rdt 90 p. 100,  $F_{\text{inst}} = 180^{\circ}$  avec bouillonnement. Ce composé ne peut être désolvaté par chauffage sans altération ; l'éther s'élimine à 100°-110° sous un vide de 0,5 mm de Hg, mais le produit s'altère rapidement à cette température.

Le produit peut être recristallisé également dans l'acétone. Prismes solvatés avec 2 mol. d'acétone,  $F_{\text{inst}} = 170^{\circ}$ , qui ne peuvent pas être désolvatés sans altération.

*Anal.* : a) Désolvaté : Calc. p. 100 : C, 83,05 ; H, 4,65 ; Hm, 0,39. — Tr. : C, 82,4 ; H, 5,2 ; Hm, 0,40. b) Solvaté 1/2 mol. éther : Calc. p. 100 : C, 81,84 ; H, 5,24. — Tr. : C, 81,7 ; H, 5,8. c) Solvaté 2 mol. acétone : Calc. p. 100 : C, 79,22 ; H, 5,70. Tr. : C, 79,1 ; H, 5,9.

Spectre :  $\lambda_m$  (log  $\epsilon$ ) : 2 440 (4,64) ; 3 600 (4,18) ; 3 780 (4,39) ; 3 985 (4,38). Concentration (mg/l CHCl<sub>3</sub>) : 18,7.

Le bishydroperoxyde (XXIIb) libère rapidement à froid l'iode d'une solution acétique d'iodure de potassium. Il donne une halochromie rouge violet avec l'acide sulfurique pur, et rouge foncé avec l'acide acétique en présence de traces d'acide sulfurique ou bromhydrique. Il



est stable à froid dans l'acide acétique seul. A l'ébullition il se transforme, avec résinification, en benzoindénofluorènediol (IIIb), isomère à haut point de fusion.

*Pyrolyse.* — 0,1 g. de bishydroperoxyde (XXIIb) (solvaté avec 1/2 mol. d'éther), chauffé sous un vide de quelques 1/10 de millimètre de Hg, se décompose à 145°-150°, avec dégagement de 2,20 cm<sup>3</sup> de gaz (à 25°/760 mm). Ce gaz est constitué principalement par du gaz carbonique (36 p. 100) et de l'oxygène (61 p. 100). Rendement en oxygène libéré : 30 p. 100 de la quantité calculée pour la libération de 1 mol.

Le résidu de la pyrolyse, recristallisé dans un mélange de chloroforme et de cyclohexane, fournit 17 mg, Rdt 20 p. 100.  $F_{\text{inst}} = 342^{\circ}$ -344°, de l'isomère à haut point de fusion du diphenyl-13.14 dihydroxy-13.14 dihydro-13.14 benzo [c] indéno [2,1-a] fluorène (IIIb).

La pyrolyse, effectuée sur le bishydroperoxyde solvaté avec 2 mol. d'acétone, et préalablement désolvaté par chauffage à 100°-105° sous un vide de quelques 1/10 de millimètre de Hg, fournit des résultats légèrement différents. La décomposition produite à 140°-145° donne 1.75 cm<sup>3</sup> de gaz (à 23°/760 mm) pour 95 mg de produit solvaté. Composition du gaz : CO<sub>2</sub> 17 p. 100, O<sub>2</sub> 77 p. 100, Rdt en O<sub>2</sub> 37 p. 100. Quantité de diol (IIIb, isomère à haut point de fusion) obtenue : 1<sup>er</sup> jet : 13 mg (18 p. 100);  $F_{\text{inst}} = 344^{\circ}$ -346°; 2<sup>e</sup> jet : 18 mg (25 p. 100),  $F_{\text{inst}} = 334^{\circ}$ -336°.

Dans l'un et l'autre cas il ne se forme ni phénol, ni benzoindénofluorènedione (Ib, chap. premier).

*Action du tétracétate de plomb.* — On dissout 0,28 g du bishydroperoxyde (XXIIb) (solvaté avec 1/2 mol. d'éther) dans 15 cm<sup>3</sup> de dioxane, puis on ajoute 15 cm<sup>3</sup> d'une solution acétique de tétracétate de plomb M/10, et l'on abandonne à la température ambiante pendant 15 minutes. La solution, qui est rapidement devenue brun rougeâtre, est versée dans l'éther. La solution éthérée est lavée par la soude à 5 p. 100, puis par HCl à 10 p. 100, et enfin à l'eau. L'on chasse le solvant complètement et l'on recristallise le produit brut, très résineux, d'abord dans un mélange de chloroforme et de cyclohexane, puis dans le xylène. On obtient ainsi 0,052 g, Rdt 20 p. 100,  $F_{\text{inst}} = 314^{\circ}$ -317°, d'ortho-hydroxyphényl-5 benzoyl-6 phényl-7 hydroxy-7 H benzo [c] fluorène (VIIIb).

*Action des acides forts dilués.* — Le bishydroperoxyde (XXIIb), dissous dans une solution acétique contenant une trace d'acide sulfurique, donne rapidement une coloration rose violacé, puis rouge violet clair, sans que l'on puisse extraire de produit cristallisé.



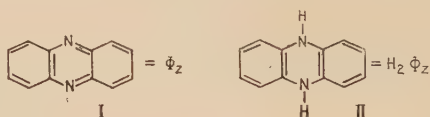
# ASSOCIATION MOLÉCULAIRE ET RADICALISATION ENVISAGÉES COMME CAUSES DE COLORATION EN SÉRIE PHÉNAZINIQUE (\*)

Par Yves FELLION

## INTRODUCTION

On connaît par les travaux de Ch. Dufraisse, A. Etienne et E. Toromanoff <sup>(1)</sup> les profondes modifications qu'apporte aux propriétés photochimiques de l'anthracène la substitution de deux atomes de carbone en méso, par deux azotes. En effet, si la structure phénazinique, I, ne donne ni photooxyde, ni photodimère, elle possède la propriété de se photohydrurer.

En solution dans un solvant organique la phénazine, I, se comporte à la lumière comme un énergique accepteur d'hydrogène qu'elle prend au milieu en donnant le mésodihydrure II.



La découverte de cette propriété devait modifier la conception que l'on avait sur la formation d'associations moléculaires phénaziniques établie par A. Claus <sup>(2)</sup>. On sait que cet auteur isolait une association dimoléculaire, qu'il nommait phénazhydrine, par mélange de phénazine et de dihydrophénazine en proportions équimoléculaires.

(\*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le titre de docteur de l'Université (mention sciences) et soutenue le 18 décembre 1956.

(<sup>1</sup>) Ch. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et E. TOROMANOFF, *C. R.*, 1952, **235**, 759.

(<sup>2</sup>) A. CLAUS, *Lieb. Ann.*, 1873, **168**, 1.

Toromanoff <sup>(3)</sup> démontra que la photohydruration de la phénazine procédait en trois étapes, c'est-à-dire qu'entre le terme oxydé, I, et le terme réduit, II, il se formait deux combinaisons moléculaires de couleurs différentes. Ces combinaisons étaient de deux types : les types dimoléculaire et tétramoléculaire dans lesquels le rapport des constituants dihydrophénazine-phénazine était de 1-1 pour le premier, III, et de 1-3 pour le deuxième, IV.

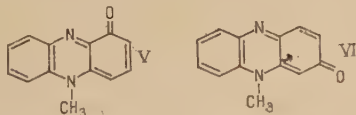


Tous les dérivés phénaziniques étudiés par Toromanoff ont donné des associations moléculaires appartenant aux deux types précédemment indiqués.

Dans le cas du phénazine- $\alpha$  carbonamide l'existence des associations dimoléculaire et tétramoléculaire faisait apparaître que la chlororaphine naturelle, pigment phénazinique sécrété par *Pseudomonas chlororaphis*, pouvait correspondre à l'une ou à l'autre des combinaisons colorées, ou à leur mélange, contrairement à ce qu'indiquaient Kögl et Postovsky <sup>(4)</sup> qui n'envisageaient que l'association dimoléculaire.

Nous nous sommes demandé si, à l'exemple de la chlororaphine, d'autres substances naturelles de structure phénazinique ne devraient pas elles aussi leur puissante coloration à l'existence d'associations moléculaires.

Dans cet ordre d'idées nous pensions tout spécialement à une substance naturelle très fortement colorée, la pyocyanine, V, pigment phénazinique du pus bleu, sécrété par *Pseudomonas aeruginosa*. D'après les données de nos devanciers, ce corps était une phénazinone. Il nous a semblé que la question de sa structure devait être revue à la lumière des travaux sur les associations moléculaires colorées, qui font l'objet du présent travail, d'autant que certains auteurs avaient avancé une formule dimoléculaire pour la pyocyanine <sup>(5)</sup>. On a joint tout naturellement à cette étude celle de l'isomère, VI, composé artificiel, de couleur rouge, que nous proposons d'appeler « parapyocyanine », pour marquer les relations de structures quinoides, respectivement ortho et para, entre les deux pigments.



Comme préliminaire à l'étude des phénazinones (pyocyanine et parapyocyanine) nous nous sommes occupé d'abord des dérivés hydroxylés et

(3) E. TOROMANOFF, *Ann. Chim.*, 1956 [13], **1**, 115.

(4) F. KÖGL et J. J. POSTOVSKY, *Lieb. Ann.*, 1930, **480**, 288.

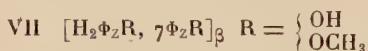
(5) F. WREDE et E. STRACK, *Ber.*, 1929, **62**, 2051.

méthoxylés de la phénazine appartenant aux séries  $\alpha$  et  $\beta$ . Il importait de voir les modifications que pouvait apporter à la structure phénazinique l'introduction de fonctions oxygénées en benzo, d'autant que les dérivés hydroxylés étaient étroitement apparentés aux phénazinones par leurs formes tautomères ; celles-ci étaient, en effet, à considérer comme les homologues inférieurs des pyocyanines, c'est-à-dire les norpyocyanines.

D'autre part l'influence des substituants hydroxylés en  $\alpha$  et  $\beta$  et accessoirement des méthoxylés, sur le comportement photochimique de la phénazine, avait déjà son intérêt propre.

A ce point de vue, ces dérivés réagissent comme la phénazine : comme elle, ils s'hydrogènent à la lumière en dihydrures correspondants.

Ils donnent aussi des combinaisons moléculaires colorées. Mais, sur ce point, une différence importante apparaît entre les deux séries. Alors qu'en série  $\alpha$  les associations sont de deux types déjà connus, en série  $\beta$  les dérivés hydroxylé et méthoxylé ne s'accouplent avec les dihydrures correspondants qu'en un seul type d'association et ce dernier est octomoléculaire, VII (1 mol. de dihydrure pour 7 mol. de phénazine). Ce type d'association n'avait pas encore été rencontré.



Si l'on passe maintenant aux deux phénazinones isomères, l'orthopyocyanine, V, ou pyocyanine ordinaire, et la parapyocyanine, VI, on voit apparaître une différence fondamentale avec le comportement des corps phénaziniques proprement dits.

D'une part, elles ne manifestent aucune aptitude à s'hydrogéner par voie photochimique, d'autre part, elles ne donnent aucune combinaison moléculaire par mélange avec les leucodérivés correspondants, préparés pour la première fois à cette occasion par réduction chimique.

Ainsi se trouve éliminée l'idée que l'on avait formulée au départ, comme hypothèse de travail, d'attribuer les colorations profondes de ces deux phénazinones à l'existence d'associations moléculaires.

Un autre problème soulevé par les associations moléculaires colorées était la cause de leurs teintes si profondes : celles-ci n'étaient-elles pas dues à un état radicalique résultant d'une dismutation entre les deux constituants ?

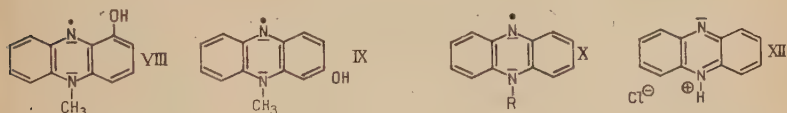
Pour la pyocyanine la question paraissait réglée par Michaelis<sup>(6)</sup> qui avait signalé l'existence d'un état radicalique à coloration (verte) encore plus profonde que celle du pigment naturel. La pyocyanine ne doit donc pas sa couleur à son état radicalique, puisque le radical correspondant est vert et non pas bleu. Nous avons cependant repris la

(<sup>6</sup>) L. MICHAELIS, *Naturw.*, 1931, 19, 461.

question du radical pyocyanique pour confirmer chimiquement les données de Michaelis en isolant le radical lui-même à l'état cristallisé, alors qu'on ne le connaissait jusqu'alors qu'à l'état dissous <sup>(6)</sup> ou à l'état de sel perchlorique cristallisé <sup>(7)</sup>. Ce radical, ainsi obtenu à l'état non salifié, n'est autre que la semiquinone pyocyanique, VIII.

Sous cette forme le radical est à rapprocher des radicaux libres phénaziniques signalés par McIlwain <sup>(8)</sup> les phénazyles, X.

La stabilité des phénazyles était due vraisemblablement à l'analogie structurale qu'ils avaient avec les diarylazotes. Toutefois une cyclisation iminée supplémentaire les en différenciait et elle avait pour effet de diminuer leur stabilité. La présence d'un substituant sur l'un des azotes était nécessaire à la stabilisation du radical. Cependant McIlwain montra que l'influence du substituant n'était effective qu'à partir du groupement éthyle; en effet le phénazyle simple ne pouvait pas être isolé et le méthylphénazyle était encore trop instable.



Notre semiquinone pyocyanique, VIII, doit donc être considérée comme étant un hydroxyphénazyle dont la stabilité est due à la liaison hydrogène en ortho. A l'appui de cette hypothèse vient le fait, que nous n'avons pas pu isoler, ni même déceler par une coloration, la semiquinone parapyocyanique, IX, pour laquelle la liaison hydrogène ne peut exister.

Par contre la salification crée, chez les phénazyles simples instables, un effet de résonance supplémentaire en les transformant en sels de phénazylium, XI : la stabilisation qui en résultait laissait espérer la possibilité de les isoler à l'état cristallisé. Effectivement nous les avons obtenus tels, soit par hydruration photochimique du sel de phénazinium, XII, soit, plus simplement, par action des acides sur les associations colorées des phénazines et de leurs dihydrures, les phénazhydrines. Dans ce cas la réaction est instantanée et le rendement quantitatif.

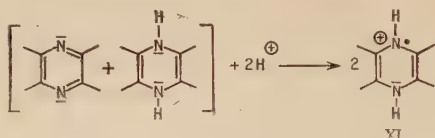
Il est à peine besoin de spécifier que toute cette chimie de radicaux libres exige une technique appropriée et des manipulations minutieuses avant d'aboutir aux corps cristallisés et secs, relativement maniables à l'air.

Cette transformation intégrale d'une phénazhydrine (type 1-1) en sel

<sup>(7)</sup> R. KUHN et K. SCHÖN, *Ber.*, 1935, 68, 11, 1537.

<sup>(8)</sup> H. McILWAIN, *J. Chem. Soc.*, 1937, 1704.

radicalique montre qu'il s'est opéré un transfert d'hydrogène entre les deux constituants du complexe suivant la réaction :



A ce sujet un transfert d'hydrogène, mais cette fois en milieu neutre, avait été signalé par McIlwain <sup>(9)</sup> entre la phénazine et un dihydrure phénazinique dans des conditions étonnantes, qui étaient le simple contact des deux réactifs à froid. Une telle mobilité de l'hydrogène des dihydrures nous avait paru anormale et il nous avait semblé que l'auteur avait peut-être négligé certaines causes d'erreur. Aussi nous avons repris la question pour un autre dérivé, en nous entourant de précautions spéciales et nous avons constaté que le transfert d'hydrogène avait réellement lieu comme l'indiquait McIlwain, c'est-à-dire à froid et en l'absence d'actions catalytiques.

Comme conséquence il ne peut exister qu'une seule association dimoléculaire colorée mixte, à savoir, association d'une phénazine avec un dihydrure d'une autre phénazine ; alors qu'il en existerait deux, en l'absence du phénomène de transfert d'hydrogène. Celle qui se forme correspond à l'hydrure le plus stable.

Pour la même raison, les associations tétramoléculaires doivent être au nombre de trois et non de six, ce que nous avons effectivement vérifié.

Une autre conséquence est que la réaction de transfert doit se produire même quand elle est invérifiable comme dans le cas d'un mélange d'une phénazine, I, avec le dihydrure correspondant, II, où elle ne change rien à la composition du mélange. Mais elle pourrait expliquer la singulière lenteur de production des associations moléculaires colorées, si l'accouplement des deux molécules dans le cristal d'association était sous la dépendance d'une réaction chimique proprement dite, qui serait justement le transfert d'hydrogène.

Enfin, nous avons terminé par une étude photochimique des ions phénazinium.

Antérieurement McIlwain <sup>(10)</sup> avait signalé que l'irradiation en présence d'air du méthylsulfate de N-méthylphénazinium, XIII, conduisait à la formation de pyocyanine, V, et de méthyl-10 phénazinone-3 ou parapyocyanine, VI.

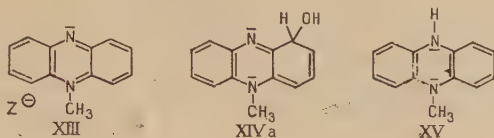
A l'encontre des résultats de McIlwain nous démontrons que seule la formation de la pyocyanine résulte d'une réaction spécifiquement

(9) H. McILWAIN, *J. Chem. Soc.*, 1934, 1991.

(10) H. McILWAIN, *J. Chem. Soc.*, 1937, 1708.



photochimique et que, de plus, elle est strictement « anaérobie », c'est-à-dire exclusive de toute intervention de l'oxygène.



La première phase de la réaction correspond à une activation de l'ion N-méthylphénazinium, XIII, en position ortho, conduisant à la formation du carbinol, XIVa. La deuxième phase est la transformation de ce carbinol en pyocyanine par *photodéshydrogénation* avec formation corrélative de N-méthyl-dihydrophénazine, XV, produit d'hydrogénation photochimique dont la production avait échappé à Mellwain.

Par contre nous établissons que la formation de parapyocyanine est une réaction d'oxydation véritable par l'oxygène; de plus c'est une réaction « obscure » qui n'est en rien activée par la lumière.

Nous avons essayé d'appliquer à l'ion phénazinium simple, XII, les deux réactions d'oxydation ci-dessus qui donnent respectivement la pyocyanine et la « parapyocyanine » à partir de l'ion N-méthylé. Nous avons constaté que la réaction d'oxygénation par l'air à l'obscurité de l'ion, XII, ne se fait pas.

Par contre, irradié sous vide, cet ion, XII, donne de l'hydroxyphénazine  $\alpha$ , forme tautomère de la norpyocyanine, suivant une réaction tout à fait semblable à celle qui aboutit à la pyocyanine.

L'exposé de ce travail sera divisé en quatre chapitres.

*Chapitre premier.* — Associations moléculaires colorées entre les phénazines et leurs N-dihydrures. Séries hydroxylées et méthoxylées  $\alpha$  et  $\beta$ .

*Chapitre II.* — N-méthylphénazínones (pyocyanine et parapyocyanine). La semiquinone pyocyanique.

*Chapitre III.* — Transfert d'hydrogène dans les associations moléculaires mixtes phénazíniques.

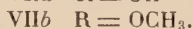
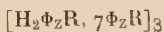
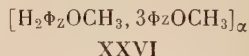
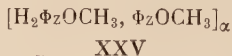
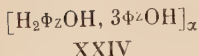
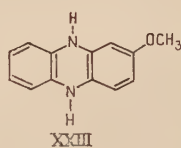
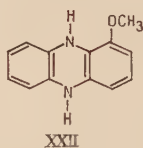
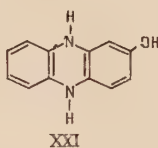
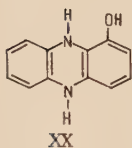
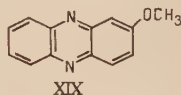
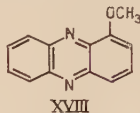
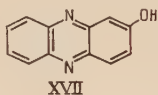
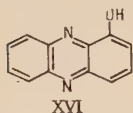
Radicaux phénazíniques à l'état salifié.

*Chapitre IV.* — Photochimie des dérivés hydroxylés et méthoxylés  $\alpha$  et  $\beta$  et de deux sels de phénazínium.

## CHAPITRE PREMIER

**Associations moléculaires colorées  
entre les phénazines et leurs N-dihydrures.  
Séries hydroxylées et méthoxylées  $\alpha$  et  $\beta$  <sup>(1)</sup>.**

Nous avons entrepris l'étude des associations moléculaires des phénazines hydroxylées, XVI, XVII et méthoxylées, XVIII, XIX, en  $\alpha$  et  $\beta$ , avec leurs dihydrures, XX, XXI, XXII, XXIII, qui n'étaient pas encore connus, comme voie d'approche vers une contribution au problème de la constitution de la pyocyanine, chapitre II.



Il faut rappeler que les dihydrures et leurs associations moléculaires ont comme caractère essentiel une grande autoxydabilité. Ils redonnent en effet, très rapidement, le dérivé phénazinique initial. Cette tendance s'est trouvée encore accrue dans le cas des dérivés hydroxylés  $\alpha$  et  $\beta$ , dont les solutions ne sont plus maniables à l'air. En conséquence, toutes les expériences ont été réalisées, soit sous vide, soit en atmosphère d'anhydride carbonique ou d'azote. Pour l'analyse des dihydrures d'une part, et la détermination de la teneur en dihydruure associé dans les complexes colorés d'autre part, nous avons procédé, à l'abri de l'air, par mesure de leur pouvoir réducteur vis-à-vis d'une solution d'iode <sup>(3)</sup>.

La présente étude des dérivés hydroxylés et méthoxylés a fait appa-

<sup>(1)</sup> Ch. DUFRAISSE, E. TOROMANOFF et Y. FELLION, *C. R.*, 1955, **241**, 1673.

raître une différence importante suivant que nous opérions avec la série  $\alpha$  ou avec la série  $\beta$ . En série  $\alpha$  les complexes moléculaires isolés étaient des types dimoléculaire et tétramoléculaire, alors qu'en série  $\beta$  nous obtenions pour la première fois des associations octomoléculaires. Ces dernières étaient formées de l'union d'une molécule de dihydrure pour sept de dérivé phénazinique correspondant.

Avant d'aller plus loin, il convient de rappeler brièvement deux notions indispensables, antérieurement établies par E. Toromanoff <sup>(3)</sup>.

Les associations moléculaires colorées sont caractérisées, en effet, par deux singularités essentielles. D'une part, ce sont typiquement des combinaisons cristallines, n'existant pas en dehors de l'état cristallisé, ne pouvant donc, en particulier, avoir aucune solubilité propre. D'autre part, elles se trouvent en état d'équilibre avec des solutions du mélange des constituants, en concentrations dépendant à la fois de la nature du solvant, de la température et de la composition du mélange.

En conséquence, leur précipitation ne pourra jamais être intégrale et il restera toujours dans les liqueurs mères en équilibre avec les cristaux, une certaine proportion de chacun des deux constituants.

Réciproquement, les cristaux de l'association colorée seront attaqués par les solvants avec dissolution des deux constituants séparés, cette véritable « dissociation » se poursuivant jusqu'à ce que soit atteinte la concentration d'équilibre.

Il va de soi, quand le constituant hydruré est facilement autoxydable, que, si l'attaque par les solvants se fait à l'air, l'association sera intégralement détruite et se transformera tout entière en constituant phénazinique seul.

Contrairement au dihydrure simple, II, qui est peu soluble, ceux correspondant aux dérivés hydroxylés, en particulier l' $\alpha$ , sont notablement plus solubles. Cette propriété assez inattendue a rendu beaucoup plus délicate la détermination du rapport des constituants susceptibles de donner les cristaux de complexe. Dans un solvant hydroxylé comme l'alcool, la trop grande solubilité de la forme hydrogénée de l' $\alpha$ -hydroxyphénazine rendait difficile la précipitation de l'association. Il faut penser que la quantité d'alcool, même faible, mise en jeu, ne permettait pas d'atteindre l'état d'équilibre ; nous avons utilisé le benzène qui n'a pas le même inconvénient.

L' $\alpha$ -hydroxyphénazine, XVI, ou phénazinol  $\alpha$ , ne donne avec sa forme dihydrogénée, XX, qu'une seule association cristalline, noire, qui est du type tétramoléculaire, XXIV. Le fait que le complexe dimoléculaire n'ait pu être mis en évidence est à rapprocher du cas signalé par E. Toromanoff <sup>(3)</sup>, de l' $\alpha$ -méthylphénazine qui présentait la même anomalie. Toutefois, l'hypothèse émise par cet auteur, selon laquelle l'inexistence de l'association dimoléculaire serait due à l'empêchement stérique du méthyle en  $\alpha$ , ne saurait être retenue ici, parce que le

groupement hydroxyle du phénazinol  $\alpha$  est notablement moins encombrant que le méthyle.

Le dérivé méthoxylé en  $\alpha$ , XVII, donne les deux termes dimoléculaire, XXV et tétramoléculaire, XXVI.

Ces produits présentent la particularité, observée pour la première fois chez des associations moléculaires phénaziniques, de se solvater. De plus, chose plutôt imprévue, l'effet de solvation se manifeste par un changement de coloration des cristaux de l'association. Ainsi, le complexe dimoléculaire, XXV, non solvaté dans l'alcool, cristaux violet noir, devient vert lorsqu'il est solvaté à une demi-molécule de benzène. Le complexe tétramoléculaire, XXVI, qui ne se forme bien que dans l'alcool, apparaît dans ce solvant sous forme de solvate à une demi-molécule d'alcool, cristaux brun noir, qui deviennent verts par désolvatation.

La désolvatation, par chauffage sous vide des deux associations, nous a conduit aux complexes ayant leur coloration propre, sans altération de la forme cristalline. D'autre part, nous avons procédé au passage inverse, c'est-à-dire à la solvation des complexes pour laquelle nous avons opéré comme suit. Des cristaux violet noir, prismes allongés, de l'association dimoléculaire, mouillés sous vide par très peu de benzène, passent au vert après quelques instants, sans modification des cristaux qui gardent leur transparence. Les cristaux verts, en prismes, de l'association tétramoléculaire, subissent eux aussi un changement de coloration et deviennent brun noir, sans autre modification physique apparente.

Nous n'avons pas pu déterminer le taux de solvant par ce procédé de solvation en retour, étant donné que le peu de solvant utilisé avait pour effet, en plus de solvater l'association, d'en « dissocier » une très faible quantité.

Nous avons procédé à des dosages par l'iode et à l'épreuve des points de fusion des corps non solvatés et désolvatés.

Le point de fusion du solvate de l'association dimoléculaire,  $F_{\text{inst}} = 144^{\circ}\text{--}145^{\circ}$ , se trouve élevé par désolvatation et correspond alors exactement à celui de l'association n'ayant jamais subi le phénomène de solvation,  $F_{\text{inst}} = 159^{\circ}\text{--}160^{\circ}$ . Il en est de même pour le solvate de l'association tétramoléculaire lequel voit son point de fusion passer de  $143^{\circ}\text{--}144^{\circ}$  à  $157^{\circ}\text{--}158^{\circ}$ , par désolvatation.

Il faut remarquer que les deux associations désolvatées ont des points de fusion très voisins, mais leur individualité ne fait pas de doute, comme le montre la dépression, une dizaine de degrés du point de fusion du mélange.

Le fait, pour une association moléculaire, d'apparaître sous des colorations différentes suivant le solvant dans lequel elle prend naissance, ne correspond pas nécessairement à un changement de sa composition,

tout au moins dans le cas du dérivé méthoxylé  $\alpha$  qui présente le seul exemple connu de complexe phénazinique solvato.

Comme il a été signalé précédemment, en série  $\beta$ , les mélanges en proportions variables des formes phénaziniques, XVII, XIX, et dihydrophénaziniques correspondantes, XXI, XXIII, nous ont donné des associations octomoléculaires. A chacun des mélanges des formes, XVII et XXI, XIX et XXIII, correspondait une seule association octomoléculaire qui était, dans le premier cas (dérivé hydroxylé, VIIa), verte, dans le second (dérivé méthoxylé VIIb), violette. Leur formation est commune aux dérivés hydroxylé et méthoxylé. La vitesse de formation, qui est très grande, semble être un caractère spécifique de ce type, tout à fait exceptionnel d'association.

A l'inverse des associations moléculaires phénaziniques étudiées jusqu'à présent, les termes octomoléculaires  $\beta$ -hydroxylé et  $\beta$ -méthoxylé, se « dissocient » très rapidement en présence d'un solvant.

Dès que les cristaux sont au contact du solvant, sous vide, nous obtenons les deux composants, c'est-à-dire le mélange du dérivé phénazinique et de son dihydrure. Si l'on opère en présence d'air, c'est la destruction du complexe que nous observons par suite de l'autoxydation du dihydrure avec régénération du dérivé phénazinique seul.

Il importait de déterminer, d'une manière certaine, le rapport suivant lequel étaient associées les formes réduite et oxydée dans les associations octomoléculaires. Or, les dosages d'hydrogène mobile n'apportaient plus ici la même sécurité que nous avions quand les rapports dihydrure et phénazine étaient de 1 à 1 ou même de 1 à 3. Dans le cas présent, en effet, il n'y avait pour huit unités phénaziniques que deux hydrogènes labiles. Par suite, une erreur relativement faible dans les titrages entraînait une erreur importante sur le rapport entre les deux constituants. Ainsi, un écart relatif par défaut de l'ordre de 10 p. 100, très difficile à éviter en raison de l'extrême autoxydabilité de l'hydrure, suffisait à augmenter d'une unité le nombre trouvé de molécules phénaziniques par unité d'hydrure : les quantités d'H oxydable théoriquement par unité phénazinique étant respectivement de  $\frac{2}{7} = 0,28$  et  $\frac{2}{8} = 0,25$

pour les compositions heptamoléculaire et octomoléculaire. On voit que cet écart par défaut, sur une composition heptamoléculaire, aurait fait conclure fautivement à la composition octomoléculaire.

En fait, avec de grandes précautions contre l'air ambiant, nous avons trouvé des valeurs assez bien groupées et relativement peu éloignées de la valeur théorique :

Valeurs trouvées pour l'association

$\beta$ -méthoxylée. . . . .	0,248, 0,240, 0,246, 0,242,
	0,249, 0,248
	(erreur maximum 4 p. 100).

Valeurs trouvées pour l'association

$\beta$ -hydroxylée. . . . .	0,241, 0,246, 0,248, 0,247
	(erreur maximum 3,6 p. 100).



Toutefois, pour plus de certitude, nous avons éprouvé le besoin de recourir à un argument d'une autre nature, moins précis sans doute, mais très caractéristique de l'ordre de grandeur du rapport entre les deux composants du complexe ; nous l'avons trouvé dans les conditions même de la formation.

Nous traitons par un volume fixe de solvant un poids fixe du mélange des deux constituants et l'on fait varier dans de larges limites les rapports mutuels de ceux-ci. Pour le corps méthoxylé, le mélange en quantités équimoléculaires de XIX et XXIII ne laisse, comme cristaux, que ceux du dihydrure, le constituant phénazinique n'étant pas en quantité suffisante pour former un précipité de complexe. Ceci est conforme à ce qui a été rappelé plus haut sur les conditions de stabilité des associations moléculaires au contact des solutions de leurs constituants. Pour des teneurs croissantes en corps phénazinique, il se produit, entre les rapports 2 à 6 pour 1 de dihydrure, une précipitation mixte des cristaux, séparés et facilement reconnaissables, du complexe et du dihydrure excédentaire. Quand la proportion atteint 7 pour 1, le dépôt est homogène : c'est le complexe pur. Mais, quand la teneur en phénazine augmente encore, et déjà avec 8 pour 1, les cristaux de phénazine commencent à souiller ceux du complexe. Il y a là, on en conviendra, une forte présomption en faveur de la composition, 7 pour 1, proposée pour ce complexe. Ajoutons que, dans le cas du mélange ci-dessus à 7 pour 1, le rendement en complexe directement précipité est de 75 p. 100, ce qui suffit à éliminer l'idée d'une différence notable de composition des mélanges, entre la fraction cristallisée et la fraction restée dans la liqueur.

Pour le corps hydroxylé les choses se présentent de manière analogue, seule la plus grande solubilité du dihydrure impose la mise en œuvre d'un volume de solvant plus petit.

### Partie expérimentale.

A. —  *$\alpha$ -méthoxyphénazine*, XVIII, ( $C_{13}H_{10}ON_2$ ) et  *$\alpha$ -méthoxydihydrophénazine*, XXII, ( $C_{13}H_{12}ON_2$ ). — PRÉPARATIONS. — L' *$\alpha$ -méthoxyphénazine* se prépare, suivant la méthode de Wrede et Strack <sup>(12)</sup>, par condensation de la méthoxy-3 benzoquinone-1.2 et d'orthophénylène diamine, Aiguilles jaunes,  $F_{\text{mst}} = 168^{\circ}-169^{\circ}$  (méthanol). Rendement : 30 à 40 p. 100.

L' *$\alpha$ -méthoxydihydrophénazine* a été obtenue par hydrogénation de l' *$\alpha$ -méthoxyphénazine* au nickel de Raney, dans l'alcool éthylique. Le produit brut d'hydrogénation tel qu'il est obtenu par évaporation de

(12) *Org. Synth.*, 26, 86.

la solution alcoolique, après séparation du nickel, est pratiquement pur : plaquettes incolores,  $F_{\text{inst}} = 140^{\circ}\text{--}141^{\circ}$ , se colorant en brun rouge à l'air. Cet hydrure est sublimable sous un vide de quelques millimètres de mercure, mais nous l'avons purifié par cristallisation sous vide dans le mélange eau-alcool éthylique (2 : 1), ou le cyclohexane. Rendement : 80 p. 100. Il doit être conservé sous vide.

**DOSAGE DE L' $\alpha$ -MÉTHOXYDIHYDROPHÉNAZINE.** — Le dosage a été effectué par mesure du pouvoir réducteur vis-à-vis d'une solution d'iode N/50, le solvant utilisé étant l'alcool éthylique. Il faut remarquer que le solvant, généralement employé dans la méthode de dosage des hydrures libres ou associés, est l'acide acétique<sup>(3)</sup> ; dans le cas présent il ne convient pas, car il donne une coloration rouge orangé qui gêne considérablement la netteté du virage en présence d'empois d'amidon.

Dans un flacon, muni d'un rodage, on ajoute un volume connu de solution aqueuse d'iode titré (environ 0,02 N) dans de l'alcool éthylique et on introduit le produit à oxyder (de l'ordre de 50 mg) en atmosphère de gaz carbonique. On agite jusqu'à ce qu'il ne reste plus de produit solide (2 heures). On titre l'excès d'iode par le thiosulfate, en présence d'empois d'amidon. Le virage du jaune brun au jaune clair est particulièrement net.

*Anal.* : Th. : 2 H oxydables par molécule ; tr. : 1,88 à 1,97.

On a vérifié que le produit d'oxydation était l' $\alpha$ -méthoxyphénazine, récupéré avec un rendement de 80 p. 100.

*Association dimoléculaire (1 mol. d' $\alpha$ -méthoxyphénazine + 1 mol. d' $\alpha$ -méthoxydihydrophénazine), XXV, ( $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_4$ ).* — L'association dimoléculaire pure s'obtient à partir de mélanges des constituants, en proportions équimoléculaires ou contenant un léger excès d'un des deux constituants par rapport à la composition équimoléculaire. Cette quantité excédentaire d'un constituant favorise la précipitation de l'autre à l'état de cristaux dimoléculaires.

On introduit dans un tube 50 mg d' $\alpha$ -méthoxyphénazine, 70 mg de dihydrure (excès 20 p. 100) et  $1,5\text{ cm}^3$  d'alcool éthylique. On scelle le tube sous vide (15-20 mm de mercure), puis on chauffe jusqu'à dissolution complète ; par refroidissement lent on obtient de beaux prismes allongés violet noir,  $F_{\text{inst}} = 159\text{--}160^{\circ}$  que l'on sépare par filtration rapide. Sous vide, ces cristaux ne se transforment pas par chauffage au bain-marie. Rendement : 70 p. 100.

*Anal.* : Th. : 1 H oxydable par unité phénazinique ; tr. : 0,99 à 0,95.

**SOLVATATION.** — Si on opère les mélanges dans un autre solvant que l'alcool, à savoir le benzène ou le cyclohexane, on obtient dans ce cas la même association dimoléculaire, mais elle se présente sous forme de

cristaux verts,  $F_{\text{inst}} = 144^{\circ}$ . Cette différence de coloration est due à la solvation. Par chauffage sous vide (bain-marie à  $70^{\circ}$  pendant 10 minutes) on obtient à nouveau l'association dimoléculaire non solvatée, violet noir,  $F_{\text{inst}} = 159^{\circ}$ - $160^{\circ}$ . La solvation correspond à  $1/2$  mol. de solvant.

Des analyses faites sur ces échantillons confirment le type dimoléculaire.

*Anal.* : Th. : 1 H oxydable par unité phénazinique ; tr. 0,98 à 0,95.

*Comportement sous vide de l'association dimoléculaire au contact du benzène ou du cyclohexane : transformation en cristaux verts.* Par addition de benzène ou de cyclohexane,  $1 \text{ cm}^3$ , à des cristaux dimoléculaires violet noir, 25 mg, on observe la transformation de ces derniers en cristaux verts, identiques à ceux de la combinaison dimoléculaire verte obtenue dans le benzène (voir plus haut). Cette transformation est intégrale en quelques jours à température ordinaire, très rapide par chauffage. Ces cristaux verts remis dans l'alcool redonnent à nouveau les cristaux dimoléculaires violet noir,  $F_{\text{inst}} = 159^{\circ}$ - $160^{\circ}$ .

*Association tétramoléculaire (3 mol. d' $\alpha$ -méthoxyphénazine + 1 mol. d' $\alpha$ -méthoxydihydrophénazine), XXVI,  $(\text{C}_{52}\text{H}_{42}\text{O}_4\text{N}_8)$ .* — L'association tétramoléculaire pure s'obtient très facilement dans l'alcool à partir d'un mélange des constituants contenant un excès d' $\alpha$ -méthoxyphénazine sur la composition propre des cristaux.

On chauffe jusqu'à dissolution totale dans un tube scellé sous vide : 50 mg d' $\alpha$ -méthoxydihydrophénazine, 230 mg d' $\alpha$ -méthoxyphénazine et  $4 \text{ cm}^3$  d'alcool éthylique. Les cristaux apparaissent par refroidissement lent ; on les sépare par filtration, prismes brun noir, solvatés,  $F_{\text{inst}} = 143^{\circ}$ - $144^{\circ}$ . La fusion instantanée est immédiatement suivie d'une resolidification en un corps gris vert qui s'oxyde sur le bloc en laissant apparaître des cristaux jaunes d' $\alpha$ -méthoxyphénazine.

**DÉSOLVATION.** — Par chauffage modéré ( $60^{\circ}$ - $70^{\circ}$  sous vide, pendant 10 minutes), les cristaux tétramoléculaires brun noir se transforment en cristaux verts, prismes,  $F_{\text{inst}} = 157^{\circ}$ - $158^{\circ}$ , en même temps qu'on constate une perte de poids des cristaux initiaux (1,8 mg pour 78,3 mg de cristaux verts, soit 2,3 p. 100). La solvation est de l'ordre d'une demi-molécule d'alcool par molécule d'association tétramoléculaire (calculé 2,7 p. 100, trouvé 2,3 p. 100).

*Anal.* : Th. : 0,5 H oxydable par unité phénazinique ; tr : a) cristaux solvatés 0,48 (brun noir) ; b) cristaux non solvatés 0,49-0,50 (vert).

**B. —  $\alpha$ -hydroxyphénazine, XVI,  $(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{ON}_2)$  et  $\alpha$ -hydroxydihydrophénazine, XX,  $(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ON}_2)$ .** — **PRÉPARATIONS.** — L' $\alpha$ -hydroxyphénazine a été

obtenue par déméthylation par BrH de l' $\alpha$ -méthoxyphénazine (12). Le produit brut est purifié par sublimation ou par cristallisation dans le mélange eau-alcool-1/2,  $F_{\text{inst}} = 165^{\circ}\text{-}166^{\circ}$ .

Le point de fusion indiqué par Wrede et Strack ainsi que par Mellwain était de  $155^{\circ}$ .

L' $\alpha$ -hydroxydihydrophénazine a été préparée par hydrogénation au nickel de Raney de l' $\alpha$ -hydroxyphénazine, dans l'alcool éthylique. Il est indispensable d'opérer avec une hydroxyphénazine très pure. Le produit d'hydrogénation est recristallisé dans le mélange eau-alcool (3 : 1), sous vide : fines aiguilles incolores,  $F_{\text{inst}} = 174^{\circ}\text{-}175^{\circ}$ , sublimation difficile (carbonisation du produit). Rendement : 70 p. 100.

DOSAGE DE L' $\alpha$ -HYDROXYDIHYDROPHÉNAZINE (on opère comme pour l' $\alpha$ -méthoxydihydrophénazine).

Oxydation par l'iode en milieu alcoolique.

*Anal.* : Th. : 2 H oxydables par molécule ; tr. : 1,89 à 1,93.

Le produit d'oxydation par l'iode est l' $\alpha$ -hydroxyphénazine.

*Association tétramoléculaire* (1 mol. d' $\alpha$ -hydroxydihydrophénazine + 3 mol. d' $\alpha$ -hydroxyphénazine), XXVI. ( $\text{C}_{48}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{N}_8$ ). — Cette association s'obtient sans aucune difficulté dès qu'on met au contact d'un solvant l' $\alpha$ -hydroxyphénazine et son dihydrure. La quantité maximum d' $\alpha$ -hydroxyphénazine qui peut être ajoutée à 100 mg d' $\alpha$ -hydroxydihydrophénazine dans 6 cm<sup>3</sup> de benzène est de 360 mg. La technique de préparation est la même que celle qui est utilisée pour les associations de l' $\alpha$ -méthoxyphénazine.

Cette association tétramoléculaire se présente en petits prismes noirs,  $F_{\text{inst}} = 193^{\circ}\text{-}194^{\circ}$ . Rendement : 75 p. 100.

*Anal.* : Th. : 0,5 H oxydable par unité phénazinique ; tr. : 0,48 à 0,49.

Dans le cas de l'association tétramoléculaire préparée à partir de mélange des constituants dans l'eau-alcool, les résultats des dosages sont identiques.

C. —  $\beta$ -méthoxyphénazine, XVIII, ( $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ON}_2$ ) et  $\beta$ -méthoxydihydrophénazine, XXII, ( $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{ON}_2$ ). — PRÉPARATIONS. — La  $\beta$ -méthoxyphénazine se prépare, suivant la méthode de Waterman et Vivian (13) que nous avons modifiée. Les auteurs cyclisaient la méthoxy-4' nitro-2 diphénylamine par un mélange de plomb en granules et d'oxalate de fer anhydre, le rendement annoncé était de 49 p. 100 en produit brut. Nous avons préféré utiliser, comme agent cyclisant, le fer en poudre, ce

(13) H. C. WATERMAN et D. VIVIAN, *J. Org. Chem.*, 1949, **14**, 289.

dernier nous ayant donné antérieurement d'excellents résultats dans la préparation de plusieurs phénazines (3). Rendement : en produit brut : 80 p. 100.

Nous l'avons purifié par sublimation sous vide (15 à 20 mm de Hg) et par cristallisation dans l'alcool méthylique, aiguilles jaunes,  $F_{\text{inst}} = 126^{\circ}$ . Rendement en produit pur : 65 p. 100.

La  $\beta$ -méthoxydihydrophénazine a été obtenue par hydrogénation de la  $\beta$ -méthoxyphénazine au nickel de Raney, dans l'alcool éthylique. Le produit brut d'hydrogénation est purifié par plusieurs sublimations sous un vide de quelques millimètres de mercure ; plaquettes faiblement colorées en jaune pâle,  $F_{\text{inst}} = 230^{\circ}$ - $231^{\circ}$ . Rendement : 70 p. 100.

**DOSAGE DE LA  $\beta$ -MÉTHOXYDIHYDROPHÉNAZINE.** — On procède comme pour l' $\alpha$ -méthoxydihydrophénazine, seul le solvant est changé. On utilise l'acide acétique qui solubilise mieux le dihydrure que ne le fait l'alcool éthylique.

*Anal.* : Th. : 2 H oxydables par molécule ; tr. : 1,90 à 1,97.

*Essais de mélanges de  $\beta$ -méthoxyphénazine et de  $\beta$ -méthoxydihydrophénazine.* — On étudie la variation du rapport des constituants dans un volume fixe, 2 cm<sup>3</sup> d'éthanol ou de benzène, sous vide (le poids du mélange des deux constituants est également fixe, 80 mg). La  $\beta$ -méthoxydihydrophénazine ne s'associe avec la  $\beta$ -méthoxyphénazine, en une combinaison cristalline pure, que dans le rapport 1-7.

*Association octomoléculaire, violette (1 mol. de  $\beta$ -méthoxydihydrophénazine + 7 mol. de  $\beta$ -méthoxyphénazine), VIIb, (C<sub>104</sub>H<sub>82</sub>O<sub>8</sub>N<sub>16</sub>).* — On chauffe jusqu'à complète dissolution, dans un tube scellé sous vide, 20 mg de  $\beta$ -méthoxydihydrophénazine, 140 mg de  $\beta$ -méthoxyphénazine dans 4 cm<sup>3</sup> d'alcool éthylique. Les cristaux d'association pure apparaissent par refroidissement lent (température ambiante) ; prismes violets,  $F_{\text{inst}} = 133^{\circ}$ - $134^{\circ}$ . Rendement : 75 p. 100.

Cette association ne montre aucune tendance à la solvatation.

*Anal.* : Th. : 0,25 H oxydable par unité phénazinique ; tr. : 0,240 à 0,249.

L'association moléculaire est détruite très rapidement à l'air dès qu'elle est au contact avec un solvant. Elle doit être conservée sous vide.

**D. —  $\beta$ -hydroxyphénazine, XVII, (C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub>) et  $\beta$ -hydroxydihydrophénazine, XXI, (C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>).** — **PRÉPARATIONS.** — La  $\beta$ -hydroxyphénazine a été préparée, suivant la méthode de Kehrman et Cherpillod (14), par condensation de l'orthophénylènediamine et de l'hydroxyparabenzonone. Le produit est purifié par sublimation sous vide (15 à 20 mm de

(14) F. KEHRMANN et F. CHERPILLOD, *Helv.*, 1924, 7, 973.



mercure); aiguilles jaune d'or,  $F_{\text{inst}} = 279^{\circ}\text{--}280^{\circ}$ . Rendement 50 p. 100.

La  $\beta$ -hydroxydihydrophénazine est obtenue par hydrogénation de la  $\beta$ -hydroxyphénazine au nickel de Raney, dans l'alcool éthylique; plaquettes incolores argentées (alcool à 50 p. 100),  $F_{\text{inst}} = 265^{\circ}\text{--}266^{\circ}$ . Rendement: 65 p. 100.

**DOSAGE DE LA  $\beta$ -HYDROXYDIHYDROPHÉNAZINE.** — On procède comme pour les autres hydrures décrits précédemment (milieu alcoolique, atmosphère de  $\text{CO}_2$ ).

*Anal.* : Th. : 2 H oxydables par unité phénazinique; tr. : 1,86 à 1,93.

On a vérifié que le produit d'oxydation est bien la  $\beta$ -hydroxyphénazine,  $F_{\text{inst}} = 279^{\circ}\text{--}280^{\circ}$ .

*Essais de mélanges de  $\beta$ -hydroxyphénazine et de  $\beta$ -hydroxydihydrophénazine.* — On opère comme pour l'association octomoléculaire de la  $\beta$ -méthoxyphénazine.

*Association octomoléculaire, verte (1 mol. de  $\beta$ -hydroxydihydrophénazine + 7 mol. de  $\beta$ -hydroxyphénazine), VIIa,  $(\text{C}_{96}\text{H}_{66}\text{O}_8\text{N}_{16})$ .* — On chauffe jusqu'à dissolution totale, dans un tube scellé sous vide, 20 mg de  $\beta$ -hydroxymésodihydrophénazine, 140 mg de  $\beta$ -hydroxyphénazine dans 3  $\text{cm}^3$  d'alcool éthylique. Les cristaux verts d'association apparaissent très rapidement (quelques secondes après refroidissement de la solution). Aiguilles vertes,  $F_{\text{inst}} = 294^{\circ}\text{--}295^{\circ}$ . Rendement: 70 p. 100.

Cette association ne montre aucune tendance à la solvation.

*Anal.* : Th. : 0,25 H oxydable par unité phénazinique, tr. : 0,241 à 0,248.

Cette association est légèrement plus stable que celle correspondant à la  $\beta$ -méthoxyphénazine. Un volume plus important de solvant est nécessaire pour la détruire (par exemple 2  $\text{cm}^3$  EtOH pour 25 mg de complexe). Elle est conservée sous vide.

## CHAPITRE II

### N-méthylphénazinones (pyocyanine et parapyocyanine).

#### La semiquinone pyocyanique <sup>(15)</sup>.

La recherche de complexes moléculaires pour les deux pyocyanines, V, VI, se justifiait par l'idée de la possibilité d'un accouplement avec le dihydrure correspondant, considéré comme propriété commune aux deux formes mésomères principales, aussi bien aux formes quinoni-

<sup>(15)</sup> Ch. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE, E. TOROMANOFF et Y. FELLION, *C. R.*, 1956, **242**, 854-858.

ques, Va, VIa (associations de type quinhydronique) qu'aux formes phénaziniques, Vb, VIb (associations de type phénazhydrinique).

Deux acquisitions se sont fait jour.

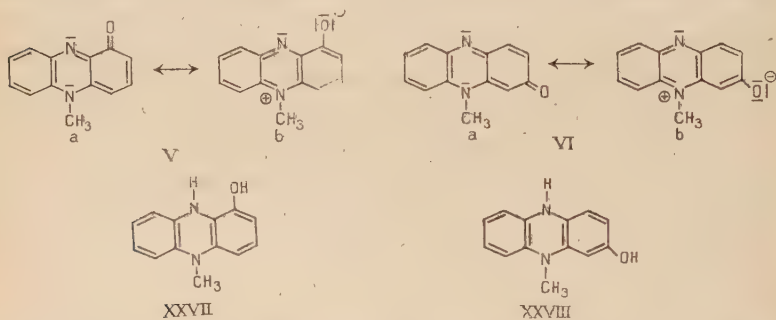
Tout d'abord, il n'a pas été observé d'association entre pyocyanines, V, VI, et leucodérivés, XXVII, XXVIII.

D'autre part, un fait très net a été établi, c'est l'existence, entre la pyocyanine, V et son leuco, XXVII, d'un état intermédiaire radicalique, VIII, stable à l'état neutre, c'est-à-dire sans être stabilisé par salification. Chose singulière, le radical isomère parapyocyanique n'a pas été décelé et ne paraît pas avoir d'existence stable.

En raison de l'extrême autoxydabilité des deux hydrures (leucodérivés), les expériences les concernant ont été effectuées en l'absence rigoureuse d'air : manipulations en atmosphère d'anhydride carbonique ou d'azote, ou encore sous vide, solvants purgés d'oxygène dissous.

La négligence de ces précautions est sans doute la raison pour laquelle la leucopyocyanine, XXVII, n'avait été qu'entrevue, mais jamais obtenue à l'état cristallisé. Quant à la leucoparapyocyanine, XXVIII, elle n'était pas encore connue.

Ces leucos ont été préparés par hydrogénation catalytique, au nickel de Raney, de la pyocyanine et de la parapyocyanine. Les cristaux du premier ( $F_{\text{inst}} = 72^{\circ}\text{--}75^{\circ}$ ) présentent inévitablement une légère coloration



verte superficielle qui sera expliquée plus loin ; ceux du second ( $F_{\text{inst}} = 160^{\circ}\text{--}163^{\circ}$ ) sont incolores. Le titrage par l'iode des hydrogènes mobiles correspond à deux hydrogènes oxydables par unité phénazinique, avec des écarts relatifs n'excédant pas 1 p. 100.

Pour les mélanges entre pyocyanines et leucodérivés correspondants, nous avons procédé de la manière suivante analogue, à une légère variante près, à celle qui a été utilisée pour les phénazines méthoxylée et hydroxylée de la série  $\beta$ . Nous avons mouillé d'alcool éthylique une série de mélanges, où les poids du constituant hydruré restant fixes et égaux à 1, ceux du constituant non hydruré variaient de 1 à 9, de façon à balayer tout le secteur des proportions susceptibles, d'après l'exemple des autres corps phénaziniques, de faire apparaître les cristaux d'une

association, quelle qu'en puisse être la composition. En aucun cas, pas plus pour la pyocyanine que pour son isomère para on n'a observé d'autres cristaux que ceux des deux constituants séparés.

Au lieu de mélanger le corps et son hydrure, on peut également opérer en partant de l'un ou de l'autre des deux constituants que l'on hydrogène, ou bien que l'on déshydrogène, progressivement. Quand, dans le passé <sup>(3)</sup>, il a été procédé de la sorte, par exemple en hydruant par voie photochimique des dérivés phénaziniques, les résultats ont été les mêmes que par la méthode des mélanges, c'est-à-dire qu'il y a eu apparition des cristaux fortement colorés de l'association moléculaire, surmontés d'une liqueur-mère sans autre coloration que celles des constituants séparés.

Avec la pyocyanine, au contraire, l'hydrogénation partielle du colorant (nickel de Raney), tout comme l'oxydation ménagée de son leuco (par O<sub>2</sub> atmosphérique), au lieu de former le mélange colorant-leuco, conservant la couleur bleue du colorant, déterminent dans les liqueurs une coloration vert intense, qui est celle d'un composé intermédiaire entre la pyocyanine et son dihydrure. Ce corps vert n'est pas autre chose qu'un radical libre, que l'on a réussi à isoler à l'état cristallisé.

Il se présente en prismes vert très foncé, relativement stables à l'état sec. Recristallisé dans l'alcool, il fond instantanément à 92°-94° (au bloc Maquenne), alors que la pyocyanine et son dihydrure qui l'encadrent par leurs compositions, fondent respectivement à 197°-198° (fusion instantanée au bloc Maquenne) et à 72°-75° (en tube scellé sous vide). L'individualité des cristaux du nouveau corps ne fait donc pas de doute; en particulier à l'état sec, ils paraissent plus stables à l'air que ceux du dihydrure. La composition a été déterminée par titrage à l'iode de l'hydrogène labile par la même technique que pour les dihydrures <sup>(3)</sup>. Elle l'a été également par la technique de la formation par hydrogénation. Il y a un hydrogène labile par molécule pyocyanique, écart relatif : 3 à 7 p. 100.

Le composé vert est donc bien l'intermédiaire entre la pyocyanine et son dihydrure. Comme nos expériences excluent de la manière la plus formelle une association entre ces deux corps, il faut en conclure que le corps vert est monomoléculaire et résulte de la fixation d'un seul atome d'hydrogène par molécule de pyocyanine. Par suite, sa constitution est du type semiquinoïde, c'est-à-dire radicalique, VIII. On en a eu la confirmation par le phénomène de la résonance paramagnétique, étudié au spectrographe hertzien <sup>(16)</sup>.

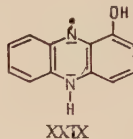
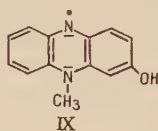
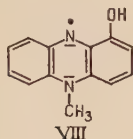
Il ne nous a pas été possible de retrouver le radical libre correspon-

<sup>(16)</sup> Détermination effectuée par M. J. Uebersfeld, École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de Paris.

<sup>(17)</sup> D'après les mesures des potentiels d'oxydoréduction de Preisler et Hempelmann (*J. Am. Chem. Soc.*, 1937, 59, 141), la forme semiquinoïde existerait en solutions acides, donc à l'état salifié.

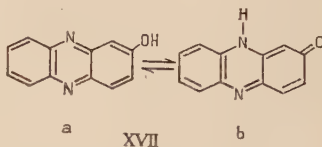
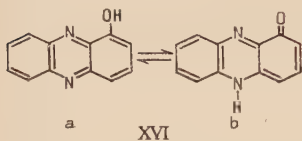
dant, IX, c'est-à-dire l'intermédiaire semiquinonique, avec l'isomère para, ni même seulement d'en entrevoir la formation éphémère, ne serait-ce que par quelque anomalie fugace de coloration, et ceci pas plus dans l'hydrogénation de la parapyocyanine que dans l'oxydation de son dihydrure (<sup>17</sup>).

La semiquinone ortho ou radical libre pyocyanique, VIII, se trouve avoir une stabilité exceptionnelle dont la cause peut être, au moins pour une part, la chélation de l'hydrogène, possible en ortho, et manifestement impossible en toute autre position de l'oxygène (<sup>18</sup>).



La suite logique du travail impliquait l'étude des corps XVIb, XVIIb, que l'on était en droit de considérer comme les homologues inférieurs de la pyocyanine, V, et de son isomère para, VI, c'est-à-dire les norpyocyanines.

Mais ici une difficulté apparaissait : les corps XVIb et XVIIb sont les formes tautomères des phénazins correspondants, XVIa et XVIIa. Or, d'après Badger (<sup>19</sup>), dans le cas correspondant à la norpyocyanine, la molécule ne pourrait subsister que sous la forme phénazinol- $\alpha$ , XVIa. Il en est probablement de même pour la prétendue norparapyocyanine, réduite, sans doute, à la forme phénazinol- $\beta$ , XVIIa.



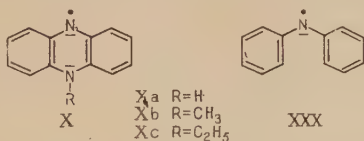
Malgré tout, il valait la peine d'essayer d'atteindre au moins le radical norpyocyanique, XXIX, par les deux voies inverses, c'est-à-dire l'hydrogénation partielle du phénazinol, XVIa, ou bien la déshydrogénation partielle du dihydrure, XX, d'autant que celui-ci est commun aux deux tautomères, à la forme norpyocyanique, XVIb, tout comme à la forme hydroxy-phénazinique- $\alpha$ , XVIa. Il devait en être de même avec l'isomère  $\beta$ .

A l'expérience, aucun indice coloré de la production d'un radical n'est apparu, quelles que soient les conditions opératoires.

(<sup>18</sup>) Cette idée a été émise par M. Kirmann lors d'une discussion orale au Congrès de Zürich (juillet 1955).

(<sup>19</sup>) G. M. BADGER, R. S. PEARCE et R. PETIT, *J. Chem. Soc.*, 1951, 3204.

On avait quelque raison d'être surpris du double résultat négatif dans ces recherches de radicaux libres phénaziniques, c'est-à-dire, d'une part, avec la parapyocyanine et, d'autre part, avec le couple des norpyocyanines. Il a été décrit, en effet, des radicaux phénaziniques neutres, sans autre cause stabilisante que la structure même du système phénazinique. Ce sont les « phénazyles », X, de McIlwain <sup>(8)</sup>, spécialement le N-éthylphénazyle, Xc, qui est remarquablement stable, alors que son homologue inférieur, Xb, a une durée de vie assez brève, le phénazyle simple, Xa, n'ayant pas encore été entrevu.



Ces phénazyles, à leur tour, se rattachent à un type encore plus simple de radicaux, les diarylazotes, tel le diphénylazote, XXX, dont ils ne diffèrent que par une cyclisation iminée. Or, on le sait depuis longtemps, la structure du diphénylazote suffit par elle seule à stabiliser suffisamment le radical pour le faire apparaître facilement, sans recours à aucun auxiliaire de quelque sorte que ce soit, fonction surajoutée par exemple, ou salification. Dès lors, on ne voit pas pourquoi les divers corps phénaziniques, et tout particulièrement ceux qui sont en cause, se refuseraient à former, eux aussi, des radicaux libres à l'azote, c'est-à-dire des phénazyles.

Comme il n'en est pas ainsi, on doit en conclure que l'enchaînement phénazinique exerce une certaine action opposée à la « radicalisation » de l'un de ses deux azotes. La cause de cet antagonisme n'est pas ostensible, mais on peut déjà percevoir, par les exemples donnés plus haut, une influence notable des substituants fixés au deuxième azote, ainsi que des fonctions situées en benzo.

### Partie expérimentale.

**Méthyl-10 phénazinone-1 (pyocyanine), V, (C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>), et méthyl-10 dihydro-9 10 hydroxy-1 phénazine (leucopyocyanine), XXVII, (C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>).**

— PRÉPARATIONS. — a) La pyocyanine a été préparée d'après la technique de Wrede et Strack <sup>(12)</sup>, par action du sulfate de méthyle sur l'hydroxyphénazine-α.

La pyocyanine brute est purifiée en faisant plusieurs fois son chlorhydrate et en la cristallisant dans l'eau, F<sub>inst</sub> = 197°-198°. Rendement : 35 p. 100.

Le point de fusion instantané qui a été pris au bloc Maquenne, diffère



de celui indiqué par Wrede et Strack ( $F = 133^\circ$ ). Ces auteurs ne précisent pas la méthode utilisée pour faire cette détermination ; il s'agit vraisemblablement d'une fusion lente (tube). Nous avons constaté que la pyocyanine commençait à se décomposer à partir de  $133^\circ$ .

b) *La leucopyocyanine* a été obtenue par hydrogénation catalytique (nickel de Raney) de la pyocyanine dans l'alcool méthylique. La décoloration totale de la solution correspond à une absorption d'une molécule d' $H_2$  par molécule de pyocyanine.

Des difficultés expérimentales apparaissent au moment de la séparation du catalyseur et de l'évaporation du solvant, pour éviter l'oxydation du leucodérivé.

On procède de la manière suivante :

Dans une fiole on hydrogène, en présence de nickel de Raney, une solution méthanolique de pyocyanine pure (50 mg dans 5 cm<sup>3</sup>), jusqu'à décoloration totale. La solution est incolore après absorption de 6 cm<sup>3</sup> d'hydrogène. *Elle est décantée sous atmosphère de CO<sub>2</sub>.* Cette méthode extrêmement simple nous a donné d'excellents résultats, tant pour la préparation des leucodérivés des pyocyanines que pour l'isolement à l'état sec d'associations moléculaires instables ( $\beta$ -méthoxyphénazine). On opère dans un récipient cylindrique de dimensions suffisantes pour permettre une manipulation facile, ce dernier est purgé de l'air qu'il contient par un courant de CO<sub>2</sub>, *pendant toute la durée de la manipulation est maintenu un courant de CO<sub>2</sub>.*

Une fois la séparation du catalyseur faite, on chasse le méthanol sous vide, en maintenant la température vers  $30^\circ$ . La leucopyocyanine cristallise en plaquettes légèrement colorées en vert. Cette coloration est due à une oxydation superficielle des cristaux en corps vert étudié plus loin. Très sensible à l'oxygène, elle est conservée en tube scellé sous vide. Son point de fusion est déterminé au bain d'acide, le produit étant placé dans un tube scellé sous vide,  $F = 72^\circ - 75^\circ$ .

c) *Dosage de la leucopyocyanine.* — Nous avons été obligé de modifier la méthode de dosage directe utilisée pour les hydrures des phénazines hydroxylées et méthoxylées. La difficulté venait de l'imprécision que nous avions à apprécier la zone de virage, du fait de la coloration bleue de la pyocyanine. On tourne cette difficulté en extrayant en fin d'oxydation l'iode en excès, par S<sub>2</sub>C. On procède alors comme pour un dosage habituel.

*Anal.* : Th. : 2 H oxydables par molécule ; tr. : 1,8.

Le produit d'oxydation est bien la pyocyanine,  $F_{\text{inst}} = 197^\circ$ .

d) *Essais de mélanges de pyocyanine, V, et de son leucodérivé, XXVII.* — Nous rappelons que le leucodérivé est manipulé sous atmosphère de CO<sub>2</sub> et que les mélanges sont faits en tubes scellés sous vide.

De plus, le solvant utilisé ( $C_2H_5OH$ ) a été débarrassé de l'oxygène qu'il pouvait contenir, par ébullition prolongée sous atmosphère de  $CO_2$ , (2 heures).

L'eau, le mélange eau-alcool (1 : 1) et le benzène ont été essayés comme solvants, mais par la suite abandonnés; les deux premiers se montrent mauvais solvants du leucodérivé, quant au troisième il le solubilise instantanément. Nous avons utilisé l'alcool éthylique.

Nous présentons ci-dessous les résultats obtenus en faisant varier le rapport  $\frac{\text{leucopyocyanine}}{\text{pyocyanine}}$  dans un volume fixe d'alcool éthylique.

Solvant	Rapport $\frac{\text{leucopyocyanine}}{\text{pyocyanine}}$	Couleur de la solution	Cristaux obtenus
$C_2H_5OH$	$\frac{1}{1}$	bleue	Quelques cristaux des deux constituants.
1 cm <sup>3</sup>	$\frac{1}{2}$ à $\frac{1}{9}$	bleue	Cristaux séparés des constituants, pas d'association.

Le poids de leucodérivé utilisé dans chaque essai est de 10 mg environ (pesées faites en tube scellé sous vide).

Opérant dans les mêmes conditions, nous avons réalisé des mélanges à partir de solutions éthanoliques de leucopyocyanine incolore et de pyocyanine bleue. Pour aucun de ces essais nous n'avons pu mettre en évidence une coloration autre que celle de la pyocyanine, ni la précipitation d'un complexe moléculaire.

**Semiquinone pyocyanique, VIII, ( $C_{13}H_{11}ON_2$ ).** — a) PRÉPARATIONS. — Deux voies sont offertes :

- 1) Oxydation ménagée de la leucopyocyanine ;
- 2) semi-réduction de la pyocyanine.

Les meilleurs résultats sont obtenus à partir de la première.

On hydrogène au nickel de Raney, 50 mg de pyocyanine pure dans 5 cm<sup>3</sup> de méthanol, jusqu'à l'obtention d'une solution incolore de leucopyocyanine. On laisse le catalyseur décanter sous atmosphère d'hydrogène; pour le séparer de la liqueur, on procède comme il a été déjà indiqué ( $CO_2$ ). Le solvant est chassé sous vide en maintenant la température vers 30°, jusqu'à l'obtention d'une huile légèrement verte. On oxyde alors par l'air jusqu'à l'apparition d'une coloration vert intense (quelques secondes suffisent), le reste du méthanol est éliminé sous

vide. Le produit brut, vert foncé, est recristallisé sous vide dans le méthanol, prismes vert très foncé, relativement stables à l'état sec,  $F_{\text{inst}} = 92^{\circ}\text{--}94^{\circ}$  (bloc Maquenne).

b) DOSAGE DE LA SEMIQUINONE. — On opère comme pour la leucopyocyanine (extraction de l'iode en excès, par  $\text{S}_2\text{C}$ , en fin d'oxydation).

*Anal.* : Th. : 1 H par unité phénazinique ; tr. : 0,8 à 0,92.

**Méthyl-10 phénazinone-3 (parapyocyanine), VI, ( $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ON}_2$ ) et méthyl-10 dihydro-9.10 hydroxy-3 phénazine (leucoparapyocyanine), XXVIII, ( $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{ON}_2$ ).** — PRÉPARATIONS. — a) La parapyocyanine a été préparée d'après la méthode de Kehrmann et Cherpillod (<sup>14</sup>) que nous avons modifiée. Les auteurs transformaient la  $\beta$ -hydroxyphénazine en dérivé acétylé qui fixe facilement une molécule de sulfate de méthyle. Nous avons méthylé directement la  $\beta$ -hydroxyphénazine par  $\text{SO}_4(\text{CH}_3)_2$ . En traitant par de la soude diluée le méthyl sulfate de N-méthylphénazinium obtenu, on isolait la parapyocyanine brute. On purifie en préparant le chlorhydrate, puis recristallise la parapyocyanine dans l'eau. Aiguilles rouges,  $F_{\text{inst}} = 217^{\circ}$ . Rendement : 45 à 50 p. 100.

Ce point de fusion instantané, pris au bloc Maquenne, diffère de celui indiqué par Kehrmann et Cherpillod ( $F = 185^{\circ}$ ). Comme pour la pyocyanine il s'agit peut-être d'une fusion lente, bien que la parapyocyanine soit beaucoup plus stable que son isomère ortho. Pure, elle ne se transforme pas sur le bloc avant sa fusion à  $217^{\circ}$ .

b) Pour préparer la leucoparapyocyanine on procède exactement comme il a été indiqué pour son isomère, la leucopyocyanine, c'est-à-dire : hydrogénation catalytique (nickel de Raney) d'une solution méthanolique de parapyocyanine (50 mg dans 5  $\text{cm}^3$ ). Se reporter à la technique précédemment décrite. La leucoparapyocyanine est cristallisée sous vide dans l'alcool éthylique, plaquettes incolores,  $F_{\text{inst}} = 160^{\circ}\text{--}163^{\circ}$  (bloc Maquenne).

c) Dosage de la leucoparapyocyanine. — On opère comme pour les hydrures phénaziniques ; à l'inverse de la leucopyocyanine, l'observation du point de virage ne présente aucune difficulté. Le dosage a donc été fait directement sur la solution oxydée.

*Anal.* : Th. : 2 H oxydables par molécule ; tr. : 1,9.

Le produit d'oxydation est bien la parapyocyanine,  $F_{\text{inst}} = 217^{\circ}$ .

*Essais de mélanges de parapyocyanine, VI, et de son leuco-dérivé, XXVIII.* — On procède comme il a été indiqué pour la pyocyanine. Mentionnons toutefois, qu'à la différence de la pyocyanine, le benzène est un excellent solvant des deux formes réduite et oxydée.

Spectres obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre enregistreur Cary, sur des solutions alcooliques (éthanol).

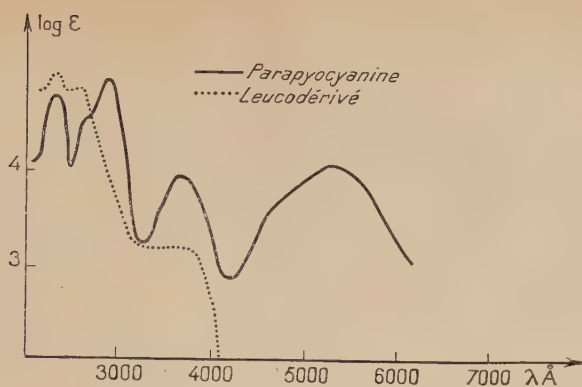


Fig. 1.

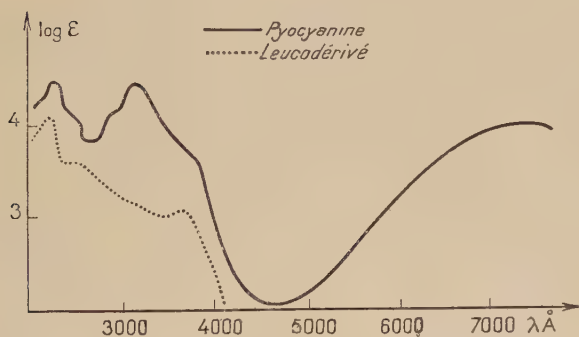


Fig. 2.

Spectres obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre enregistreur Cary, sur des solutions aqueuses acides (ClH).

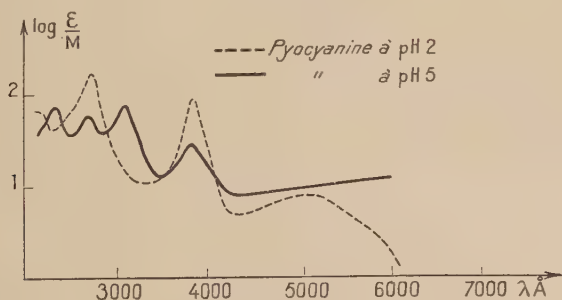


Fig. 3.

Les masses moléculaires des sels de pyocyanine à pH 5 et 2 n'étant pas connues, les courbes sont données en  $\log \frac{\epsilon}{M}$ .

## CHAPITRE III

**Transfert d'hydrogène  
dans les associations moléculaires mixtes phénaziniques.**

En 1934 McIlwain <sup>(9)</sup> étudiant la formation d'associations phénaziniques mixtes, obtenait en partant des deux mélanges équimoléculaires, A,  $\alpha$ -méthyldihydrophénazine + phénazine et B, dihydrophénazine +  $\alpha$ -méthylphénazine, deux combinaisons cristallines dimoléculaires, qui présentaient toutes les deux trois caractères physiques semblables : état cristallin, couleur et point de fusion.

Faisant un entraînement à la vapeur sur chacune d'elles, McIlwain isolait dans les deux cas deux corps qu'il caractérisait comme étant de la dihydrophénazine et de l' $\alpha$ -méthylphénazine. Il concluait à l'identité des deux associations et attribuait cette particularité au transfert d'hydrogène en faveur de la formation du complexe le plus stable.

Nous n'avons pas manqué de rapprocher ce comportement de celui des quinhydrones mixtes étudiées par A. Valeur <sup>(20)</sup>.

Pourtant, pour deux raisons nous ne pouvions qu'être surpris, dans le cas signalé par McIlwain, de la facilité avec laquelle s'opérait le transfert d'hydrogène.

La première raison tenait à des considérations de réactivités : d'une part, en effet, la mobilité des deux hydrogènes oxydables d'une dihydrophénazine est assez faible, en fait, voisine de celle d'une amine secondaire. D'autre part, une quinone est une fonction autrement réactive que la fonction mésoazotée d'une phénazine.

La deuxième raison d'étonnement tenait à l'intégralité du transfert alors que l'on aurait dû s'attendre plutôt à un équilibre entre les quatre corps possibles, à savoir les deux phénazines et leurs dihydrures.

Nous nous sommes demandé si, dans les expériences de McIlwain ce transfert inattendu n'avait pas été rendu possible, ou tout au moins favorisé, par des agents extérieurs dépendant directement des conditions opératoires.

L'auteur faisait intervenir la chaleur et opérait dans un solvant hydroxylé ; conditions susceptibles toutes deux de catalyser la réaction de transfert.

Afin d'élucider cette question nous avons étudié la formation et la dissociation des associations phénaziniques mixtes du dérivé méthylé en  $\beta$ , qui n'étaient pas encore connues. Le dérivé  $\beta$  présentait l'avantage sur le dérivé  $\alpha$ , de donner deux types d'associations mixtes, la

---

<sup>(20)</sup> A. VALEUR, *Ann. Chim. Phys.*, 1900, **21**, 470.



dimoléculaire et la tétramoléculaire, alors que le dérivé  $\alpha$  ne donne que la dimoléculaire <sup>(9)</sup>.

A partir des deux mélanges inverses, C et D (tableau I), nous avons obtenu, lorsque les composants de chaque mélange étaient en quantités équimoléculaires, deux associations cristallines dimoléculaires apparemment identiques.

Lorsque le rapport de dihydrure et de phénazine passait de 1-1 à 1-3, nous isolions deux associations cristallines tétramoléculaires qui étaient cette fois obligatoirement différentes.

TABLEAU I

$\underbrace{\text{H}_2\Phi_Z\text{CH}_3\beta + n\Phi_Z}_{\text{mélange C}}$	$n=1$	Association 1-1 bleue plaquettes,	$F_{\text{inst}} = 230^\circ\text{-}232^\circ$
	$n=3$	Association 1-3 violette prismes,	$F_{\text{inst}} = 193^\circ\text{-}194^\circ$
$\underbrace{\text{H}_2\Phi_Z + n\Phi_Z\text{CH}_3\beta}_{\text{mélange D}}$ $n = 1 \text{ ou } 3$	$n=1$	Association 1-1 bleue plaquettes,	$F_{\text{inst}} = 230^\circ\text{-}232^\circ$
	$n=3$	Association 1-3 violet foncé prismes,	$F_{\text{inst}} = 169^\circ$

Ces associations moléculaires mixtes ont été obtenues à partir de deux séries de préparations.

Dans la première, le milieu était le benzène, dans la seconde, l'alcool éthylique.

Quand nous opérons à température ambiante, les associations dimoléculaire bleue et tétramoléculaire violette, préparées à partir des mélanges, C, ( $n = 1$  ou  $3$ ), se formaient beaucoup plus lentement lorsque le milieu était un solvant non hydroxylé (alcool 2 à 3 heures, benzène 7 à 8 heures).

Pour les mélanges, D, ( $n = 1$  ou  $3$ ), qui devaient se comporter comme le mélange B, de la série  $\alpha$  c'est-à-dire ne pas subir de transfert d'hydrogène <sup>(9)</sup>, nous n'observions aucune différence notable entre les vitesses de formation des associations, suivant qu'elles prenaient naissance dans l'un ou l'autre des deux solvants. Ceci justifie nos suppositions quant à l'éventualité d'une action catalytique de l'oxhydryle.

Lorsque les associations étaient préparées par chauffage des solutions contenant les deux constituants (préparation par dissolution et précipitation) <sup>(3)</sup>, nous observions, en plus de l'action favorisante des solvants hydroxylés qui était conservée, une accélération de la formation des

complexes dans le cas des mélanges, C, ( $n = 1$  ou 3). Il n'y avait pas là, toutefois, une preuve déterminante du rôle joué dans le transfert par l'élévation de la température. L'on sait, en effet <sup>(3)</sup>, que le chauffage accélère la formation des complexes phénaziniques simples dans lesquels un transfert d'hydrogène est apparemment hors de question.

Il fallait donc pouvoir réaliser un transfert hydrogène entre deux corps pris à l'état solide, pour éliminer totalement l'intervention d'un solvant. Nous avons procédé à une sublimation sous vide d'un mélange de phénazine et de  $\beta$ -méthyldihydrophénazine, mélange, C, ( $n = 1$ ), en quantités équimoléculaires pris tous les deux à l'état cristallisé.

Nous avons obtenu en fin d'opération, sans avoir observé de coloration intermédiaire due à la production d'association moléculaire, de la  $\beta$ -méthylphénazine (aiguilles jaunes  $F_{\text{inst}} = 119^{\circ}\text{--}120^{\circ}$ ) et de la dihydrophénazine (cristaux incolores  $F_{\text{inst}} = 315^{\circ}\text{--}316^{\circ}$ ). La transformation était pratiquement intégrale.

La même expérience a été faite à partir du mélange inverse, D, ( $n = 1$ ). Dans ce cas nous avons retrouvé les deux produits de départ inchangés.

Vu ce qui précède, on pouvait déjà penser que le transfert d'hydrogène dans le mélange, C, ( $n = 1$ ) se produirait sans l'intervention des solvants hydroxylés, ni de la chaleur; ces deux facteurs n'ayant qu'un effet accélérateur.

Il restait à faire la preuve que le transfert avait lieu au moment de la formation des complexes mixtes, les quelques caractères physiques que nous avons (forme cristalline, couleur, fusion) étant insuffisants pour conclure à l'identité des deux associations dimoléculaires préparées à partir des mélanges, C, ( $n = 1$ ) et D, ( $n = 1$ ).

Nous avons étudié leur dissociation, dans les conditions opératoires qui vont être énoncées.

On traite sous vide, à froid, par du benzène en excès jusqu'à leur destruction complète (voir chapitre premier), chacune des deux associations, préparées elles-mêmes à froid dans le benzène. Après élimination du solvant sous vide à basse température, on a isolé dans les deux cas, deux produits cristallisés, que l'on a identifiés comme étant respectivement de la dihydrophénazine et de la  $\beta$ -méthylphénazine. Pour établir le bilan des deux dissociations, on a séparé la dihydrophénazine de la  $\beta$ -méthylphénazine par sublimation; il a été montré plus haut que le chauffage sous vide de ces deux corps ne modifiait aucunement leur nature.

Dans le cas de l'association préparée à partir du mélange, D, ( $n = 1$ ), on retrouvait intégralement les constituants de départ. Dans l'autre cas, le transfert avait été intégral, on obtenait quantitativement du dihydrure de phénazine et de la  $\beta$ -méthylphénazine.

En conséquence, les associations dimoléculaires issues des mélan-

ges, C, ( $n = 1$ ) et D, ( $n = 1$ ) (tableau I) ont bien une formule unique et celle-ci est bien la formule, XXXI, en accord avec les données de Mellwain, qui se trouvent ainsi confirmées et, cette fois, sans contestation possible.

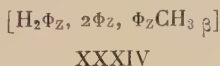
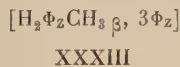
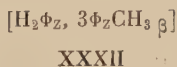
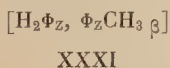
Les associations mixtes tétramoléculaires préparées à partir des mélanges C et D étaient manifestement différentes, mais rien ne prouvait que le transfert avait eu lieu dans le cas de l'association tétramoléculaire préparée à partir du mélange C pour laquelle les formules XXXII ou XXXIII pouvaient être données.

Nous avons étudié la dissociation des complexes tétramoléculaires exactement comme pour les dimoléculaires.

On a isolé à partir de l'association tétramoléculaire issue du mélange, C, ( $n = 3$ ) trois corps : phénazine, [ $\beta$ -méthylphénazine et dihydrophénazine, que nous avons séparés. Le bilan indiquait que, là encore, le transfert avait été pratiquement intégral.

Il faut donc donner à l'association tétramoléculaire préparée à partir du mélange C, la formule XXXIV et à celle issue du mélange D, la formule XXXII.

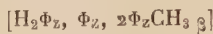
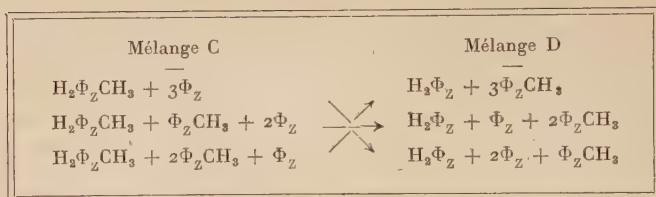
On n'a pas négligé, comme contrôle, de faire la synthèse directe de l'association XXXIV. A un mélange de deux parties de phénazine et d'une  $\beta$ -méthylphénazine dans du benzène on ajoute une partie de dihydrophénazine, le mélange étant fait à froid et sous vide. On isole, après quelques heures, des cristaux violets  $F_{\text{inst}} = 192^{\circ} - 193^{\circ}$ , de composition tétramoléculaire. Cette association à trois constituants était en tous points identiques à celle formée par transfert à partir du mélange C, ( $n = 3$ ) :



Si l'on considère toutes les associations mixtes tétramoléculaires à deux ou trois constituants, qu'il est théoriquement possible d'obtenir à partir des deux mélanges C et D (tableau II), nous voyons qu'elles sont au nombre de 6. En réalité le phénomène de transfert d'hydrogène se produisant sur les associations issues du mélange C, réduit le nombre d'associations possibles à trois et celles-ci sont celles obtenues par voie directe.

Les deux premières, XXXII et XXXIV, ont été décrites plus haut, la troisième, XXXV, a été préparée par synthèse.

TABLEAU II



XXXV

On pouvait s'attendre à ce que les complexes obtenus par voie directe se fassent plus rapidement que ceux obtenus par transfert.

La comparaison des vitesses de précipitation des associations moléculaires mixtes fait ressortir qu'elles sont du même ordre lorsque les associations sont préparées par voie directe, c'est-à-dire sans transfert d'hydrogène, ou par voie indirecte, c'est-à-dire avec transfert d'hydrogène. Dans ces conditions nous sommes amené à nous demander si, même dans le cas d'une association homogène d'une phénazine avec le dihydrure correspondant, où un transfert éventuel d'hydrogène ne changerait rien à la composition du mélange, une ébauche de cette réaction, impossible à déceler dans ce cas, n'aurait pas lieu tout de même comme préliminaire obligatoire de l'association cristalline. La lenteur de précipitation des cristaux de ce complexe donne, en effet, à penser, qu'ils résultent d'une réaction et même d'une réaction lente, sans quoi ils devraient précipiter immédiatement pour les concentrations convenables des deux réactifs participants.

### Radicaux phénaziniques à l'état salifié.

Le chapitre II a fait ressortir les difficultés qui s'opposaient à la production de radicaux phénaziniques à l'état neutre. Il est plus facile d'obtenir ces radicaux à l'état salifié qui les stabilise nettement. Effectivement, Michaelis <sup>(6)</sup> et B. Elema <sup>(21)</sup> avaient signalé depuis longtemps que la phénazine, I, et la pyocyanine, V, en solutions acides réductrices, prenaient l'état « semiquinoïde » manifesté déjà par une coloration vert intense et démontré par des mesures de potentiel d'oxydoréduction. D'autre part, R. Kuhn <sup>(7)</sup> avait isolé, dans le cas de la pyocyanine, le radical à l'état de sel perchlorique, ce qui consti-

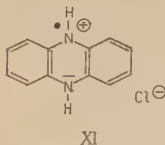
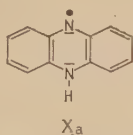
(21) B. ELEMA, *Rec. Trav. Chim. P.-B.*, 1931, **50**, 807.

tuait d'ailleurs le seul exemple de radical phénazinique salifié connu à l'état cristallisé; nous citerons également pour mémoire les « sels verts » phénaziniques entrevus par A. Claus <sup>(2)</sup>, Hinsberg <sup>(22)</sup> et Hantzsch <sup>(23)</sup> sur lesquels nous n'avons aucun renseignement précis.

Holden et ses collaborateurs <sup>(24)</sup> avaient annoncé que le monochlorhydrate de phénazine, XII, était paramagnétique, donc radicalique. Le fait étant assez inexplicable, nous avons soumis ce sel à des mesures de résonance paramagnétique et il n'a manifesté aucun paramagnétisme conformément aux prévisions. Ainsi se trouve éliminée une anomalie.

Les associations moléculaires neutres, phénazine-dihydrure par contre, auraient pu devoir leurs puissantes colorations à une molécule radicalique, le phénazyle, Xa, résultant du transfert d'un atome d'hydrogène du dihydrure sur la phénazine. Mais, soumises au même examen, elles se sont montrées pareillement diamagnétiques, les associations tétramoléculaires et même octomoléculaires, aussi bien que les dimoléculaires.

Il n'en est plus de même si l'on fait intervenir un acide : le transfert de l'atome d'hydrogène est immédiat et il en résulte le sel du radical, le sel de phénazylium, XI.



Des cristaux de l'association dimoléculaire, III, plaquettes rectangulaires bleues, mis en contact avec l'acide chlorhydrique à froid et sous vide, sont transformés après quelques minutes en de très fines aiguilles vertes, en même temps que la solution devient vert foncé.

Nous avons trouvé, en opérant à froid, que pour une même quantité d'association dimoléculaire bleue la transformation intégrale en corps vert, par action d'un volume fixe d'acide chlorhydrique, demandait 30 minutes pour un acide 6 fois normal et 2 heures pour une normalité voisine de 2.

Une fois formés, les cristaux étaient séparés, de la solution acide, par filtration et séchés sous vide à 50°,  $F_{\text{inst}} = 240^\circ$ . Le rendement en corps vert cristallisé représentait plus de 90 p. 100 de la quantité d'association traitée.

A l'état cristallisé, le corps vert se transformait très lentement à l'air (3 jours) en monochlorhydrate de phénazine, jaune, qui perdait alors

<sup>(22)</sup> O. HINSBERG et H. GARFUNKEL, *Lieb. Ann.*, 1896, **292**, 258.

<sup>(23)</sup> A. HANTZSCH, *Ber.*, 1916, **49**, 511.

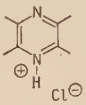
<sup>(24)</sup> A. N. HOLDEN, W. A. YAGER et F. R. MERRIT, *C. A.*, 1952, 4907.



assez rapidement son acide chlorhydrique pour donner de la phénazine. Par contre la solution-mère, vert foncé, s'autoxydait plus rapidement en monochlorhydrate de phénazine, solution jaune ; ce sel subsistait alors dans le milieu, ce dernier étant fortement acide.

Nous avons procédé à l'analyse centésimale du corps vert cristallisé.

La teneur en halogène indiquait nettement qu'il s'agissait d'un cation monovalent. Comme ce corps vert n'est pas le monochlorhydrate de phénazine, XII, dont la composition centésimale est voisine de ce qui a été trouvé, on s'est demandé si ce n'était pas le sel de phénazylium, XI, de nature radicalique de composition également voisine.

Composition théorique		Composition théorique	Composition trouvée
C = 66,46		C = 66,15	66,32
H = 4,18		H = 4,62	4,35
Cl = 16,37		Cl = 16,29	16,15
	XII		XI

Nous avons pu vérifier au spectrographe hertzien <sup>(16)</sup> que ce corps est bien paramagnétique, c'est-à-dire radicalique.

De ces résultats il apparaissait clairement que la formation du sel de phénazylium s'était produite aux dépens des deux constituants du complexe et qu'il y avait deux unités radicaliques par couple phénazine-dihydrure.

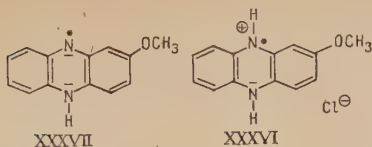
Il devait être possible d'obtenir le même sel radicalique par salification d'un mélange de phénazine et de dihydrure, et non plus de leur association cristalline colorée.

Nous avons en effet constaté que le sel de phénazylium se formait quantitativement à partir d'un mélange équimoléculaire de phénazine et de dihydrure en milieu chlorhydrique.

L'étude de la formation des sels radicaliques a été également faite à partir d'associations moléculaires phénaziniques dans lesquelles les constituants n'étaient pas associés dans le rapport 1 — 1. Il s'agissait des associations tétramoléculaire et octomoléculaire.

A partir de l'association tétramoléculaire, IV, le sel formé était en tout point identique à celui qui vient d'être décrit ; mais alors, comme il s'imposait, la quantité formée n'était plus que de 50 p. 100 par rapport à la quantité d'association traitée. L'association octomoléculaire  $\beta$ -méthoxylée, VII *b*, donne aussi un sel radicalique, le chlorure de  $\beta$ -méthoxyphénazylium, XXXVI, aiguilles vertes  $F_{\text{inst}} = 280^\circ$  avec un rendement qui ne peut être que de 25 p. 100, ordre de grandeur de la quantité effectivement trouvée.

Nous ajouterons qu'il nous a été possible de préparer d'une autre manière le sel de phénazylium simple, XI : c'est par la voie photochimique dont la description sera donnée au chapitre IV.

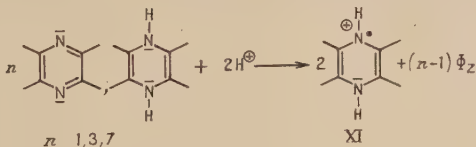


D'autre part, nous avons observé que la dihydrophénazine se dissolvait dans l'acide chlorhydrique, à partir d'un acide 6 N et qu'en présence d'air il précipitait, de cette solution, des cristaux verts identifiés comme correspondant au sel de phénazylium.

Si l'on essaye de libérer le radical, en neutralisant le sel de phénazylium par un alcali (sous vide naturellement), on obtient, au lieu du phénazyle non salifié attendu, *Xa*, les produits de sa dismutation, à savoir un mélange de phénazine et de son dihydrure, avec régénération partielle du complexe dimoléculaire bleu, III. Il faut voir là une nouvelle manifestation de la trop grande instabilité de ce radical.

La dismutation du sel radicalique formé à partir de l'association octomoléculaire  $\beta$ -méthoxylée, ne nous a pas donné davantage le phénazyle correspondant, le  $\beta$ -méthoxyphénazyle, XXXVII, de plus, en dehors des produits de dismutation,  $\beta$ -méthoxyphénazine et dihydrure, il n'a pas été observé de régénération partielle de l'association octomoléculaire.

Les radicaux cationiques obtenus, de formule générale XI, sont donc les états intermédiaires d'oxydo-réduction des systèmes phénazine-dihydrure et répondent au schéma de formation ci-dessous.



## Partie expérimentale.

### *Associations moléculaires mixtes.*

Ces associations sont préparées par mélange des deux constituants dans le benzène, à froid, en tubes scellés sous vide.

**A. Préparations des constituants.** — a) PHÉNAZINE : est préparée suivant la méthode de Waterman et Vivian (<sup>13</sup>).

b) DIHYDROPHÉNAZINE : est préparée suivant la méthode de Scholl, modifiée par Toromanoff (<sup>3</sup>).

c)  $\beta$ -MÉTHYLPHÉNAZINE : est obtenue suivant la méthode décrite par Toromanoff (3).

d)  $\beta$ -MÉTHYLDIHYDROPHÉNAZINE,  $F_{\text{inst}} = 296^{\circ}\text{--}297^{\circ}$ , est préparée comme la dihydrophénazine.

**B. Associations issues du mélange phénazine +  $\beta$ -méthyldihydrophénazine.** — ASSOCIATION DIMOLÉCULAIRE BLEUE, XXXI,  $(\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_4)$ . — On abandonne, à température ambiante, un mélange de 25 mg de phénazine, 25 mg de  $\beta$ -méthyldihydrophénazine dans 1 cm<sup>3</sup> de benzène, en tube scellé sous vide. Les premiers cristaux apparaissent après 2 heures, la précipitation de l'association est achevée au bout de 8 heures. Plaquettes bleues,  $F_{\text{inst}} = 230^{\circ}\text{--}232^{\circ}$ . Rendement : 80 p. 100.

*Anal.* : Th. :  $\frac{1}{4}$  H oxydable par unité phénazinique ; tr. : 0,95 à 0,98.

ASSOCIATION TÉTRAMOLÉCULAIRE VIOLETTE, XXXIV,  $(\text{C}_{49}\text{H}_{36}\text{N}_8)$ . — Elle a été obtenue par les deux procédés suivants :

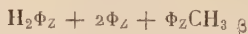
a) *A partir de :*



Un mélange de 120 mg de phénazine et 25 mg de  $\beta$ -méthyldihydrophénazine dans 4 cm<sup>3</sup> de benzène est laissé à température ambiante, en tube scellé sous vide. Après 2 heures, les premiers cristaux colorés apparaissent. La précipitation du complexe est terminée au bout de 7 heures. Prismes violets,  $F_{\text{inst}} = 193^{\circ}\text{--}194^{\circ}$ . Rendement : 85 p. 100.

*Anal.* : Th. : 0,5 H oxydable par unité phénazinique ; tr. : 0,46 à 0,48.

b) *A partir de :*



(les deux phénazines doivent être dissoutes ensemble avant d'ajouter le dihydrure).

On solubilise 50 mg de phénazine et 25 mg de  $\beta$ -méthylphénazine dans 3 cm<sup>3</sup> de benzène à froid. On ajoute alors 30 mg de dihydrophénazine et scelle le tube sous vide. Après 1 heure les premiers cristaux d'association apparaissent. La formation est achevée au bout de 6 heures. Prismes violets,  $F_{\text{inst}} = 193^{\circ}\text{--}194^{\circ}$ . Rendement : 80 p. 100.

*Anal.* : Th. : 0,5 H oxydable par unité phénazinique ; tr. : 0,47.

Si l'on utilise l'alcool éthylique à la place du benzène, les associations mixtes se forment plus rapidement, 2 à 3 heures (catalyse le transfert d'hydrogène).

**C. Associations issues du mélange dihydrophénazine +  $\beta$ -méthylphénazine.** — ASSOCIATION DIMOLÉCULAIRE BLEUE, XXXI, ( $C_{25}H_{20}N_4$ ). — A température ambiante, on abandonne, dans un tube scellé sous vide, le mélange de 25 mg de dihydrophénazine, 25 mg de  $\beta$ -méthylphénazine dans 1 cm<sup>3</sup> de benzène. Les premiers cristaux de l'association dimoléculaire apparaissent au bout de 2 heures. La précipitation de l'association est achevée après 7 à 8 heures. Plaquettes bleues,  $F_{inst} = 230^{\circ}-232^{\circ}$ . Rendement : 80 à 85 p. 100.

*Anal.* : Th. : 1 H oxydable par unité phénazinique ; tr. : 0,97.

ASSOCIATION TÉTRAMOLÉCULAIRE VIOLET FONCÉ, XXXII, ( $C_{51}H_{40}N_8$ ). — 20 mg de dihydrophénazine sont mélangés à 120 mg de  $\beta$ -méthylphénazine dans 3 cm<sup>3</sup> de benzène (tube scellé sous vide, température ambiante). La précipitation des premiers cristaux se produit après 1 heure et est terminée après 7 heures. Prismes violet foncé,  $F_{inst} = 169^{\circ}-170^{\circ}$ . Rendement : 75 p. 100.

*Anal.* : Th. : 0,5 H oxydable par unité phénazinique ; tr. : 0,48 à 0,49.

Si l'on fait les mélanges dihydrophénazine et  $\beta$ -méthylphénazine dans l'alcool éthylique, au lieu du benzène, on n'obtient pas de différence notable dans la vitesse de formation des complexes mixtes (pas de transfert d'hydrogène).

ASSOCIATION TÉTRAMOLÉCULAIRE VIOLET FONCÉ, XXXV, ( $C_{50}H_{38}N_8$ ). — 20 mg de dihydrophénazine sont mélangés à 20 mg de phénazine et 45 mg de  $\beta$ -méthylphénazine dans 2 cm<sup>3</sup> de benzène (tube scellé sous vide, température ambiante). La précipitation des premiers cristaux se produit après 2 heures. Aiguilles violet foncé,  $F_{inst} = 184^{\circ}-185^{\circ}$ .

**ACTION DE LA CHALEUR SUR LE MÉLANGE DIHYDROPHÉNAZINE +  $\beta$ -MÉTHYLPHÉNAZINE SOUS VIDE.** — Un tube scellé sous vide (0,5 mm de mercure), contenant 25 mg de dihydrophénazine et 25 mg de  $\beta$ -méthylphénazine, est plongé dans un bain métallique porté à 110°. On observe immédiatement la sublimation d'aiguilles jaunes,  $\beta$ -méthylphénazine, qui est achevée après 20 minutes. On remonte alors le tube sans le sortir du bain et porte la température à 150°, il sublime de très fins cristaux incolores en plaquettes, qui se déposent en dessous de la première zone ( $\beta$ -méthylphénazine). Cette deuxième zone est formée de dihydrophénazine ; durée de la sublimation 1 heure. Après refroidissement sous vide, on sépare les deux zones.

On récupère les deux produits de départ avec les rendements suivants :

$\beta$ -méthylphénazine,  $F_{inst} = 119^{\circ}-120^{\circ}$ . Rendement : 90 à 95 p. 100.

Dihydrophénazine,  $F_{inst} = 315^{\circ}-316^{\circ}$ . Rendement : 90 p. 100.

Il n'y a donc pas de transfert d'hydrogène.

ACTION DE LA CHALEUR SUR LE MÉLANGE PHÉNAZINE +  $\beta$ -MÉTHYLDIHYDROPHÉNAZINE SOUS VIDE. — On opère la sublimation du mélange composé de 25 mg de phénazine,  $F_{\text{inst}} = 173^\circ$ , et 25 mg de  $\beta$ -méthyldihydrophénazine,  $F_{\text{inst}} = 296^\circ$  dans les conditions expérimentales ci-dessus.

Les vitesses de sublimation des deux fractions de ce mélange sont identiques à celles de l'opération précédente.

Première zone :  $\beta$ -méthylphénazine,  $F_{\text{inst}} = 119^\circ$ - $120^\circ$ . Rendement : 95 p. 100.

Deuxième zone : dihydrophénazine,  $F_{\text{inst}} = 315^\circ$ - $316^\circ$ . Rendement : 90 à 92 p. 100.

Il y a donc eu transfert, et transfert intégral, de l'hydrogène.

DISSOCIATION DES COMPLEXES MIXTES. — On agite sous vide 25 mg d'association dans 8 cm<sup>3</sup> de benzène, jusqu'à disparition totale des cristaux (15 à 20 minutes), la solution est jaune. On ouvre le tube et chasse le solvant sous vide à température ambiante. Les deux constituants du mélange obtenu, dihydrophénazine et  $\beta$ -méthylphénazine sont séparés par cristallisation, afin de les identifier. Pour obtenir un bilan de l'opération, on opère par sublimation (méthode décrite plus haut).

#### *Action de HCl sur les associations moléculaires phénaziniques.*

1° ASSOCIATION DIMOLÉCULAIRE, II, (3). — On ajoute 4 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique 6 N à 50 mg d'association dimoléculaire bleue dans un tube que l'on scelle sous vide. Les cristaux bleus sont transformés entièrement en cristaux verts après 1 heure, en opérant à froid. On sépare à l'abri de l'air, par filtration, les cristaux de la solution-mère, verte. Fines aiguilles vertes que l'on sèche sous vide à  $50^\circ$ ,  $F_{\text{inst}} = 240^\circ$ . Rendement : 90 p. 100.

*Anal.* : Th. p. 100 : C, 66,15 ; H, 4,62 ; Cl, 16,29 ; tr. : C, 66,32 ; H, 4,35 ; Cl, 16,15.

2° ASSOCIATION TÉTRAMOLÉCULAIRE, IV, (3). — On procède de la même manière que pour l'association dimoléculaire.

Fines aiguilles vertes,  $F_{\text{inst}} = 240^\circ$ . Rendement : 45 p. 100.

*Anal.* : Th. p. 100 : C, 66,15 ; H, 4,32 ; Cl, 16,29 ; tr. : C, 66,30 ; H, 4,32 ; Cl, 16,16.

3° ASSOCIATION OCTOMOLÉCULAIRE  $\beta$ -MÉTHOXYLÉE, VIIb, (C<sub>104</sub>H<sub>82</sub>O<sub>8</sub>N<sub>16</sub>). — On ajoute 2 cm<sup>3</sup> de HCl 6 N à 50 mg d'association octomoléculaire  $\beta$ -méthoxylée dans un tube que l'on scelle sous vide. Les cristaux de



l'association sont totalement transformés au bout de 40 minutes, à froid. Ils sont séparés comme dans les autres cas. Aiguilles vertes,  $F_{\text{inst}} = 280^\circ$ . Rendement : 20 à 22 p. 100.

***Transformation de la dihydrophénazine  
en sel de phénazylium ( $C_{12}H_{10}N_2$ ) dans HCl en présence d'air.***

On dissout à froid dans un tube 25 mg de dihydrophénazine dans 3 cm<sup>3</sup> de HCl 6 N. Des cristaux verts apparaissent après 20 à 30 minutes que l'on sépare par filtration. Aiguilles vertes,  $F_{\text{inst}} = 240^\circ$ . Rendement : 90 p. 100.

***Formation du sel de phénazylium par mélange de phénazine  
et de dihydrophénazine en milieu chlorhydrique.***

On ajoute 5 cm<sup>3</sup> d'HCl 6 N à un mélange de 25 mg de phénazine et 25 mg de dihydrophénazine en tube scellé sous vide. Après 1 heure, des cristaux verts apparaissent. Aiguilles vertes,  $F_{\text{inst}} = 240^\circ$ . Rendement : 90 à 92 p. 100.

***Action des alcalis sur les sels de phénazylium.***

On ajoute 3 cm<sup>3</sup> de soude 4 N à 25 mg de sel de phénazylium, on scelle le tube sous vide. Après une énergique agitation à froid, on observe l'apparition d'une belle coloration bleue du précipité. Cette coloration disparaît après quelques minutes, le précipité est alors blanc sale. On ouvre le tube, sépare le précipité, que l'on sèche sous vide et cristallise le mélange également sous vide dans du benzène. Après avoir identifié la phénazine et la dihydrophénazine par leurs formes cristallines et leurs points de fusion, on les sépare par sublimation sous un vide de quelques dixièmes de millimètre de Hg, par chauffage au bain métallique :

1<sup>re</sup> fraction sublime à 125°-150° phénazine.

2<sup>e</sup> fraction sublime à partir de 165° mésodihydrophénazine.

Dans le cas du sel issu de l'association octomoléculaire  $\beta$ -méthoxy-lée, XLI, on procède de la même manière, toutefois on n'observe aucune teinte intermédiaire due à la régénération du complexe. Les deux constituants sont également séparés par sublimation sous vide :

1<sup>re</sup> fraction sublime à 100°-110° ( $\beta$ -méthoxyphénazine).

2<sup>e</sup> fraction sublime à partir de 150° ( $\beta$ -méthoxymésodihydrophénazine).

## CHAPITRE IV

**Photochimie des dérivés hydroxylés et méthoxylés en série  $\alpha$  et  $\beta$  et des ortho et parapyocyanines.**

Vis-à-vis de la réaction d'hydruration photochimique il existe une différence importante entre les dérivés à structure purement phénazinique (dérivés hydroxylés et méthoxylés) et les dérivés à structure quinonique (pyocyanines).

Les premiers ont un comportement analogue à celui décrit pour d'autres dérivés phénaziniques <sup>(3)</sup> à savoir l'hydruration totale du composé avec formation intermédiaire d'associations moléculaires colorées (chapitre premier).

Par contre les pyocyanines sont réfractaires à l'hydruration photochimique. Toutefois, si cette propriété est commune aux deux isomères, une différence apparaît dans leur stabilité.

A partir de la solution de pyocyanine irradiée, on isole du phénazinol- $\alpha$  et de la phénazine, ce qui correspond à la coupure déméthylante de la pyocyanine. Cette scission avait été décrite <sup>(5)</sup> par une voie non photochimique.

La parapyocyanine, elle ne subit aucune altération.

**Photochimie des sels de phénazinium.**

**Méthylsulfate de N-méthylphénazinium.** — D'après McIlwain <sup>(10)</sup> l'irradiation à la lumière solaire d'une solution aqueuse de méthylsulfate de N-méthylphénazinium, XIII, fournissait de la pyocyanine, V, parmi d'autres produits : phénazine, I,  $\alpha$ -hydroxyphénazine, XVIa, en petites quantités, ainsi que N-méthylphénazinone-3 ou parapyocyanine, VI.

Il a considéré cette réaction comme étant une oxydation photochimique par l'oxygène atmosphérique.

Nous avons trouvé que la formation photochimique de la pyocyanine, à partir d'une solution de méthylsulfate de N-méthylphénazinium avait lieu tout aussi bien en absence d'air ; en outre les produits obtenus au cours de cette réaction étaient différents de ceux qu'indiquait McIlwain.

Une solution aqueuse, légèrement alcaline, de sel de N-méthylphénazinium, de couleur jaune, exposée sous vide à la lumière solaire ou artificielle devient verte en quelques secondes. Après quelques minutes d'irradiation la solution se trouble et on voit apparaître des cristaux

incolors qui précipitent lentement, en même temps que la solution passe du vert au bleu, devenant en une dizaine de minutes d'un beau bleu. A la longue la solution garde sa teinte, mais laisse déposer quelques cristaux jaunes qui semblent marquer la fin de la réaction, aucune autre transformation n'est observée par la suite.

Il convient de noter que si le milieu est légèrement acide, la solution restera verte sans jamais devenir bleue. Cette couleur verte est celle d'un sel de pyocyanine. On a pu vérifier qu'à  $pH = 5$ ,  $pH$  de la solution irradiée, la pyocyanine prend la même coloration.

Nous avons isolé et caractérisé les corps correspondant à chacun des stades de la réaction photochimique.

Les cristaux incolores,  $F_{inst} = 163^\circ$  étaient de la N-méthyldihydrophénazine, XV, que nous avons identifiée avec un échantillon préparé par hydrogénation catalytique du méthylsulfate de N-méthylphénazinium. La teinte bleue de la solution correspondait à la formation de pyocyanine, que nous avons isolée,  $F_{inst} = 197^\circ$  et caractérisée par son spectre. Enfin les cristaux jaunes formés étaient de la phénazine,  $F_{inst} = 173^\circ$ .

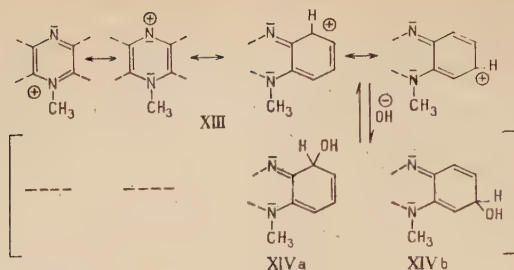
Les rendements par rapport au sel de N-méthylphénazinium sont de 30 p. 100 pour la N-méthyldihydrophénazine et de 50 p. 100 pour la pyocyanine. La phénazine est isolée dans des proportions très faibles, 1 à 2 p. 100.

Ainsi, deux différences importantes apparaissent entre nos résultats et ceux de McIlwain. D'une part, nous avons obtenu de la N-méthyldihydrophénazine, et ce corps est le premier qui se forme au cours de la photochimie de l'ion N-méthylé, alors que McIlwain ne l'a pas observé. D'autre part, nous n'avons pas isolé de phénazinol- $\alpha$ . Ces différences ne sont pas surprenantes. La N-méthyldihydrophénazine ne pouvait pas subsister dans l'expérience de McIlwain, cet auteur faisant intervenir l'air; il y avait dans ces conditions autoxydation du produit. La deuxième différence est la présence signalée par McIlwain de phénazinol- $\alpha$ . En réalité ce dernier n'était pas un produit de formation directe mais provenait d'une phototransformation de la pyocyanine comme nous l'avons indiqué.

De plus, il faut remarquer qu'il n'a jamais été isolé de parapyocyanine au cours de la *réaction à la lumière et sous vide*.

Par contre, une *oxydation à l'air et à l'obscurité complète* d'une solution aqueuse neutre de méthylsulfate de N-méthylphénazinium nous a donné de la parapyocyanine,  $F_{inst} = 217^\circ$ , sans trace d'autre corps (la transformation est intégrale après 8 à 9 mois). Si la solution aqueuse du sel de phénazinium est conservée à *l'obscurité sous vide*, on n'observe aucune modification apparente de cette solution après 1 an.

La formation des deux pyocyanines isomères dans les conditions expérimentales qui viennent d'être relatées, fait apparaître le rôle joué par la lumière dans la production de l'isomère ortho.



D'après l'interprétation donnée par R. Paul <sup>(25)</sup> des résultats de McIlwain, les deux phénazinones résulteraient de l'oxydation par l'air des carbinols secondaires, XIVa, XIVb, ces derniers étant considérés comme les intermédiaires de la réaction photochimique.

En fait, l'influence de la lumière avait bien été vue, mais son véritable mode d'action avait été méconnu. Nos résultats montrent que d'une part, à la lumière, il y a exclusivement réaction en  $\alpha$ , d'autre part, à l'obscurité, la réaction se passe uniquement en  $\beta$ .

De plus, l'influence à la lumière n'est pas limitée à l'activation de l'ion phénazinium, mais elle s'exerce également dans la transformation du carbinol ortho XIVa et dans ce seul cas.

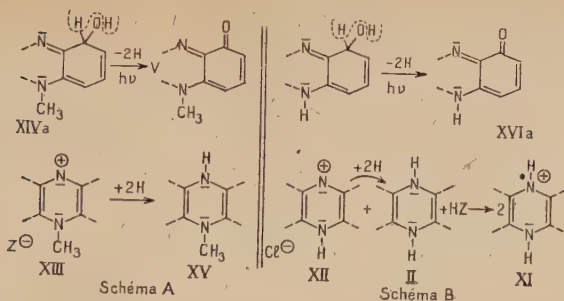
On peut admettre en effet, que les sels de phénazinium, en solution aqueuse, sont en équilibre avec leurs hydrates. Ceux-ci à leur tour sont en relation de tautomérisation avec les formes carbinoliques, en analogie avec le cas beaucoup plus général du réarrangement tautomérique des hydrates des pyridiniums en pseudobases.

Ces pseudobases carbinoliques sont transformées en pyocyanines suivant deux processus différents d'oxydation.

En réaction obscure, l'oxydation se fait avec intervention d'air et conduit à la parapyocyanine alors que la transformation du carbinol isomère XIVa, conduisant à l'orthopyocyanine, pyocyanine ordinaire, est sous la dépendance d'une réaction photochimique qui est, de plus, « anaérobie ». Cette réaction serait la déshydrogénation photochimique du carbinol, du type établi dans ce Laboratoire (réaction de Toromanoff <sup>(3)</sup>) d'après lequel les alcools secondaires se transforment très rapidement en composés carbonylés lorsqu'ils sont soumis à une forte irradiation, sous vide, en présence d'une phénazine, cette dernière jouant le rôle d'accepteur d'hydrogène.

On peut alors penser qu'une partie de l'ion méthylphénazinium est hydrogénée photochimiquement en N-méthyl-dihydrophénazine XV dont la formation a été effectivement constatée, aux dépens du carbinol XIVa qui céderait une molécule d'hydrogène en se transformant en pyocyanine suivant le schéma A.

(25) V. GRIGNARD, *Traité de Chimie organique*, **21**, 154.



Pour la parapyocyanine, il s'agit d'une véritable réaction d'oxydation par l'air qui, cette fois, est indépendante de toute intervention photochimique.

Contrairement aux prévisions, quand on passe à l'ion phénazinium simple, XII, la réaction d'oxydation par l'air, à l'obscurité, ne se fait pas. Cette réaction qui serait parallèle à l'oxydation de l'ion méthylé XIII, aurait dû conduire à la formation du phénazinol- $\beta$  XVIIa, forme tautomère de la norparapyocyanine.

Par contre, irradié sous vide, schéma B, cet ion se comporte comme son homologue supérieur et fait apparaître les modifications suivantes.

Après quelques minutes, la solution jaune verdâtre devient franchement verte, en même temps que se déposent des cristaux verts,  $F = 240^\circ$ . Lorsqu'on prolonge la réaction au delà de 3 heures, des cristaux rouges apparaissent. Les rendements par rapport au sel de phénazinium ont été estimés à 70 p. 100 pour le corps vert et à 10 p. 100 pour le corps rouge.

L'analyse des cristaux verts qui sont paramagnétiques <sup>(16)</sup> fait apparaître un chlore par unité radicalique. De plus, leur dismutation par un alcali, sous vide, nous a donné de la dihydrophénazine et de la phénazine. Il s'agit donc bien là du sel de phénazylium, XI, en tout point identique à celui qui a été préparé (chap. III) par action d'un acide sur les complexes phénaziniques dimoléculaire et tétramoléculaire. Cette production photochimique est la nouvelle méthode de préparation qui avait été annoncée au chapitre III.

Les cristaux rouges, qui ne sont pas paramagnétiques, sont identifiés comme étant le chlorhydrate du phénazinol- $\alpha$ .

La formation du phénazinol- $\alpha$  ou norpyocyanine, XVIa, au cours de la photochimie, sous vide, de l'ion phénazinium simple, XII, confirme, une fois de plus, l'activation exclusive par la lumière de la position  $\alpha$  dans les ions phénaziniuns.

Si l'on s'en tenait aux apparences, on serait porté à penser que les réactions ne sont pas de même nature pour les ions phénaziniuns suivant qu'ils sont N-méthylé ou simple.

Avec le premier, en effet, le N-méthylé, on a obtenu un dihydrure



phénazinique, sans radical intermédiaire, une récolte élevée en dérivé oxygéné  $\alpha$  (pyocyanine), et, dans d'autres conditions, du dérivé oxygéné  $\beta$  (parapyocyanine) en rendements notables ; avec le deuxième ion au contraire, le simple, on a obtenu exclusivement le sel du radical, sans dihydrure, de petites quantités seulement de dérivé oxygéné  $\alpha$  (phénazinol- $\alpha$ , ou norpyocyanine) et, enfin, pas du tout de dérivé oxygéné  $\beta$  (phénazinol- $\beta$ , ou norparapyocyanine).

Pourtant, aussi marquées soient-elles, ces différences n'affectent pas la nature des transformations, elles ne sont que superficielles et dues aux différences d'acidité qu'il a fallu établir entre les deux ions, l'ion phénazinium ne pouvant subsister qu'en solutions d'acide fort, suffisamment concentrées, alors que l'ion N-méthyl phénazinium tient en milieu neutre, voire alcalin. L'écart des comportements aurait même pu être prévu en admettant, pour les deux systèmes, un mécanisme unique de transformations, tel celui qui a été exposé plus haut.

Tout d'abord, d'après ce que nous avons établi précédemment (chap. III), le dihydrure de phénazine ne peut pas subsister, dans une solution acide, en présence de phénazine : celle-ci le bloque intégralement sous la forme de sel du radical phénazylium. Comme, dans ces expériences de photochimie, il reste toujours obligatoirement un large excédent de phénazine, le sel radicalique y représente la forme hydrogénée stable du système phénazinique et l'hydruration ne peut pas aller jusqu'au stade dihydrure, ainsi que ce serait en milieu neutre ou alcalin.

Quant à la production de corps oxygénés, on comprend qu'elle soit fortement entravée si l'on admet, suivant l'hypothèse admise, qu'elle résulte des transformations de pseudobases carbinoliques intermédiaires. Celles-ci, en milieu fortement acide, ne peuvent se trouver, à l'équilibre, qu'en concentrations négligeables pour une réaction thermique, ce qui explique l'absence de formation de phénazinol- $\beta$ . S'il se forme un peu de phénazinol- $\alpha$ , ce n'est que parce que la production de ce corps est sous la dépendance d'une action photochimique, type de réactions insensibles, on le sait, à la dilution. Le rendement ne s'en trouverait même pas amoindri, si c'était sur la pseudobase que portait directement l'action de la lumière ; mais, comme c'est la phénazine qui est ici l'agent photoactif, on conçoit que la grande dilution intervienne pour entraver le processus aboutissant au phénazinol- $\alpha$ , sans toutefois, le supprimer.

## Partie expérimentale.

### 1. — *Photochimie des dérivés méthoxylés et hydroxylés de la phénazine en série $\alpha$ et $\beta$ .*

On opère suivant la technique décrite par Toromanoff <sup>(3)</sup>. Nous indiquons seulement la durée de l'irradiation ; les caractères physiques des corps formés ayant été déjà donnés au chapitre premier, ils ne sont pas rappelés ici.

$\Phi_Z R$	Quantité de $\Phi_Z R$ (mg)	Volume alcool éthylique (cm <sup>3</sup> )	Durée de l'irradiation solaire			
			Associations			dihydrure
			I-7	I-3	I-1	
$\alpha\Phi_Z OCH_3$	10	0,2		1 semaine	2 semaines	1 mois
$\alpha\Phi_Z OH$	10	0,3		2 semaines		4 mois
$\beta\Phi_Z OCH_3$	10	0,2	10 heures			5 jours
$\beta\Phi_Z OH$	10	0,4	12 heures			2 semaines

L'hydruration est deux fois plus lente dans le cyclohexane et le toluène.

## II. — Photochimie de la pyocyanine et de la parapyocyanine.

a) Pyocyanine 20 mg, alcool éthylique ou isopropylique 0,2 cm<sup>3</sup>, irradiation 2 ans, on sépare par filtration un précipité brun que l'on sublime sous vide. On obtient du phénazinol- $\alpha$ ,  $F_{inst} = 1730-1740$  (Rendement : 5 p. 100).

Pyocyanine	Quantité (mg)	Volume alcool éthylique (cm <sup>3</sup> )	Durée de l'irradiation solaire	Produits obtenus
Ortho	20	0,2	2 ans	Phénazinol- $\alpha$ et phénazine
Para	20	0,2	2 ans	pas de transformation

## III. — Photochimie des sels de phénazinium.

1° MÉTHYLSULFATE DE N-MÉTHYLPHÉNAZINIUM, XXVII. — A) Préparation. — On utilise les techniques décrites par Kehrmann et Havas <sup>(26)</sup> et Le Fèvre et Turner <sup>(27)</sup>.

<sup>(26)</sup> F. KEHRMANN et E. HAVAS, *Ber.*, 1913, 46, 343.

<sup>(27)</sup> R. J. LE FÈVRE et E. E. TURNER, *J. Chem. Soc.*, 1938, 409.

B) *Photochimie*. — On dissout 50 mg de méthylsulfate de N-méthylphénazinium dans 50 cm<sup>3</sup> d'eau distillée et l'on ajoute 20 mg de bicarbonate de soude. La solution est mise dans un tube de verre que l'on scelle sous vide. On irradie soit par la lumière solaire ou la lumière artificielle (2 000 W). Après quelques minutes la solution initialement jaune devient verte en même temps que précipitent des cristaux incolores de N-méthylldihydrophénazine. Au bout de 40 minutes la solution est déjà franchement bleue (pyocyanine). Il faut prolonger l'irradiation encore 40 minutes pour avoir une réaction complète, soit une durée totale d'irradiation de 1,20 h. On ouvre le tube et on filtre la solution bleue, ce qui isole la N-méthylldihydrophénazine et la phénazine brutes (précipité gris), que l'on sépare et purifie par sublimation lente sous vide. Première zone sublimée : phénazine, aiguilles jaunes,  $F_{\text{inst}} = 173^\circ$ , rendement 1 à 2 p. 100. Deuxième zone sublimée : N-méthylldihydrophénazine, cristaux incolores,  $F_{\text{inst}} = 163^\circ$ , rendement 30 p. 100.

La pyocyanine qui reste en solution dans la liqueur mère irradiée est extraite au CHCl<sub>3</sub>. L'extrait chloroformique est séché et recristallisé dans très peu d'eau, aiguilles bleu foncé,  $F_{\text{inst}} = 197^\circ$ , rendement 50 p. 100.

2° CHLORURE DE PHÉNAZINIUM, XVIII. — A) *Préparation*. — On dissout 50 mg de phénazine dans 25 cm<sup>3</sup> de HCl à 10 p. 100, solution jaune franc.

B) *Photochimie*. — On irradie sous vide durant 2,30 h. la solution du sel préparé ci-dessus, on obtient ainsi le chlorure de phénazylium radicalique, aiguilles vertes,  $F_{\text{inst}} = 240^\circ$ , rendement 70 p. 100.

La formation du chlorhydrate du phénazinol- $\alpha$  nécessite 4 heures d'irradiation, cristaux rouges, température de décomposition 143°, rendement 7 à 10 p. 100. La solution mère est également rouge (solubilité du chlorhydrate).

La séparation des deux corps formés a été réalisée par lavage du mélange à l'eau ; le sel radicalique peu soluble restant sur le filtre. Le rendement en chlorhydrate de phénazinol- $\alpha$  est établi par différence entre le poids total du précipité et le poids de sel de phénazylium obtenu.

Les corps obtenus au cours de la photochimie des sels de phénazinium ont été identifiés avec des échantillons authentiques ou par leurs spectres.

---

Le Gérant : G. MASSON.

# RECHERCHES SUR LE MAGNÉTISME DE LA LIAISON CHIMIQUE TOTALEMENT DÉLOCALISÉE (\*)

Par ANDRÉ MARCHAND

## INTRODUCTION

La Magnétochimie, ou étude des propriétés magnétiques de la liaison chimique, naquit le jour où il s'avéra que la susceptibilité magnétique n'était pas une propriété rigoureusement additive de la matière. Pascal dut alors inclure dans sa systématique des incréments, positifs ou négatifs, destinés à tenir compte des particularités structurales, ou plus généralement de la nature et du type des liaisons chimiques intervenant dans la molécule. Ainsi fut-on amené à définir une véritable « susceptibilité magnétique de la liaison ». L'existence d'une telle susceptibilité est d'ailleurs facilement compréhensible : les mouvements orbitaux des électrons responsables d'une liaison ne sauraient en effet être les mêmes que ceux des électrons liés à un seul atome.

De nombreux auteurs ont tenté, souvent avec succès, d'appuyer cette notion empirique de susceptibilité de liaison sur une théorie générale quantitativement satisfaisante. Mais ces diverses théories laissent actuellement de côté certains types de liaisons délocalisées.

Le nom de liaison chimique recouvre en effet une très grande variété de phénomènes électroniques, de natures très différentes, dont la seule caractéristique commune est d'assurer la cohésion d'un édifice plus ou moins complexe formé d'atomes plus ou moins nombreux. La liaison s'accompagne de la mise en commun d'un certain nombre d'électrons entre les atomes liés. La probabilité de présence de ces électrons prend alors des valeurs appréciables, non plus seulement au voisinage d'un seul atome, mais au voisinage de tous les atomes entre lesquels ils effectuent la liaison.

Si la liaison se fait entre deux atomes, la probabilité de présence de

---

(\*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques et soutenue le 28 novembre 1956 devant la commission d'examen.

l'électron est pratiquement nulle en tout point, sauf près de ces deux atomes et plus particulièrement entre eux. On a affaire à une liaison localisée et dirigée. La plupart des molécules sont construites avec de telles liaisons.

Toutefois, quand interviennent des liaisons multiples, provenant d'orbitales  $p$ , on constate fréquemment que les électrons  $\pi$  correspondants ne peuvent être « localisés » qu'au voisinage d'un groupe d'atomes, et non pas autour de deux atomes particuliers. C'est le phénomène de la délocalisation électronique, qui s'observe dans les noyaux aromatiques ou les chaînes de doubles liaisons éthyléniques conjuguées. Il ne s'agit en fait que d'une délocalisation partielle des électrons ; mais dans ce cas déjà on ne se trouve plus en présence de liaisons localisées ni dirigées.

Dans certains solides la délocalisation peut être poussée beaucoup plus loin. Chaque électron de liaison étant alors mis en commun par l'ensemble des atomes du cristal, il n'est plus du tout possible de préciser sa position au voisinage d'un point quelconque. La liaison chimique apparaît ainsi comme un phénomène statistique : la cohésion d'un édifice comprenant une quasi-infinité d'atomes est assurée par la mise en commun entre ces derniers d'une quasi-infinité d'électrons de valence. Les niveaux d'énergie des électrons de liaison s'élargissent en bandes, qui peuvent être totalement (cristaux isolants comme le diamant) ou partiellement occupées (cristaux conducteurs métalliques).

A chacun de ces types de liaisons non localisées doit correspondre une susceptibilité magnétique de liaison : la théorie de London (2) a fourni les bases d'une interprétation satisfaisante de la susceptibilité de la liaison benzénique et de celle des carbures éthyléniques conjugués.

En ce qui concerne la liaison totalement délocalisée des solides cristallins, le problème est beaucoup plus complexe ; chaque cas réclame pratiquement une interprétation particulière.

Toutes ces interprétations reposent néanmoins sur une base commune : la théorie du magnétisme du gaz d'électrons. Les liaisons totalement délocalisées sont en effet caractérisées par la mise en jeu de très grands nombres d'électrons, et ces gaz électroniques possèdent une importante susceptibilité, paramagnétique ou diamagnétique, dont l'existence fut révélée en 1930 par les travaux de Landau (1). Cette susceptibilité varie de façon tout à fait remarquable en fonction de la température.

La variation thermique de la susceptibilité des métaux et semi-conducteurs apparaît alors comme une conséquence directe du caractère statistique des liaisons chimiques qui constituent ces solides.

Le réseau cristallin du graphite représente un cas particulier intéressant, en ce sens qu'il y intervient simultanément deux types de liaisons.

Il est en effet constitué par un « pavage » de noyaux benzéniques,



édifié conjointement au moyen de liaisons  $\sigma$  localisées et de liaisons  $\pi$  totalement délocalisées. Chaque atome de carbone fournit un électron  $\pi$ , et l'ensemble des électrons  $\pi$  ainsi mis en commun forme un gaz de porteurs de charges, libres de se mouvoir à l'intérieur du plan cristallin tout entier. La liaison graphitique est donc en quelque sorte intermédiaire entre la liaison aromatique partiellement délocalisée et la liaison métallique.

Nous avons examiné, du point de vue magnétique, une série de solides possédant ce réseau cristallin du graphite : les noirs de carbone, auxquels est consacrée la première partie de ce travail.

L'étude expérimentale et théorique de la susceptibilité de ces corps montre qu'en assimilant les électrons  $\pi$  à un modèle relativement simple de gaz de porteurs de charges, on parvient à rendre compte de façon satisfaisante du comportement magnétique de la liaison graphitique.

Cette première partie a d'autre part mis en évidence l'intérêt de la détermination, par voie magnétique, du nombre et de la masse effective des électrons et des trous dans un solide. Nous avons alors étendu cette méthode en étudiant la susceptibilité d'une autre liaison totalement délocalisée, celle de l'antimoniure d'indium (InSb).

Ce travail contribue donc à la connaissance d'un type de liaison chimique dont les propriétés se situent à la frontière de la physique des solides.

## CHAPITRE PREMIER

### Susceptibilité magnétique des noirs de carbone à température ordinaire.

On connaît un nombre relativement faible de molécules constituées par des noyaux benzéniques accolés les uns aux autres. La série commence avec le naphthalène et l'anthracène, mais, dès que le nombre de noyaux dépasse la dizaine, les difficultés de préparation chimique deviennent énormes, pour ne pas dire insurmontables.

Il ne fait cependant pas de doute que le graphite constitue le terme limite vers lequel on tendrait en augmentant indéfiniment le nombre de noyaux.

Inversement il semble bien que la pulvérisation du graphite en microcristaux suffisamment petits, en admettant qu'elle fût possible, devrait conduire à des molécules aromatiques de ce type.

Du point de vue magnétique, le graphite et les molécules à noyaux accolés ont pourtant un comportement extrêmement différent.

En premier lieu les molécules aromatiques ont une susceptibilité indépendante de la température, tandis que la susceptibilité du graphite est caractérisée par une très importante variation thermique, ainsi que Ganguli et Krishnan le mirent en évidence en 1941 (3).

D'autre part le graphite possède une anisotropie magnétique sans commune mesure avec celle des carbures aromatiques. Pour ceux-ci l'anisotropie moléculaire est sensiblement proportionnelle au nombre de noyaux, à raison de  $\Delta K \approx 60 \cdot 10^{-6}$  par noyau. Pour le graphite, au contraire, il résulte des mesures sur le monocristal à température ordinaire que l'anisotropie par noyau est de l'ordre de  $\Delta K = 530 \cdot 10^{-6}$ .

Il était donc raisonnable de supposer que, lorsqu'on fait tendre vers l'infini le nombre de noyaux aromatiques accolés, ou, ce qui revient au même, lorsqu'on considère des microcristaux de graphite de plus en plus grands, on doit voir apparaître, soit brusquement, soit progressivement :

- une variation thermique de la susceptibilité magnétique ;
- un accroissement considérable de l'anisotropie magnétique « par noyau ».

Comme il est fort difficile d'obtenir des molécules aromatiques comprenant un très grand nombre de noyaux accolés, il était plus simple d'entreprendre l'étude de très petites particules de graphite.

Le graphite pulvérisé ou colloïdal avait déjà attiré l'attention d'un certain nombre de chercheurs. Paramasivan en 1929 (5), puis Vaidyanathan (6) en 1930, ont montré que la susceptibilité moyenne du graphite colloïdal est nettement inférieure à celle du cristal. Rao (7) a fait, en 1931, la première étude systématique reliant la susceptibilité aux dimensions des particules. Mais sa méthode de détermination des dimensions au microscope est fort critiquable. En outre la valeur qu'il indique pour la susceptibilité du graphite non pulvérisé est très faible, ce qui semble indiquer, soit un matériau de départ insuffisamment purifié, soit une orientation des cristaux sous l'influence du champ magnétique au cours de la mesure. Au total ses résultats semblent donc douteux.

Enfin Miwa (8) a procédé en 1934 à une étude précise de la susceptibilité de quelques noirs de fumée et du charbon de sucre, en relation avec l'épaisseur des cristallites graphitiques, déterminée aux rayons X. Mais là encore subsiste une incertitude sur la pureté des corps utilisés. Le travail de Miwa est cependant le premier qui ait porté sur des noirs de carbone, et non sur du graphite colloïdal.

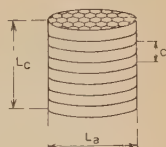
Les noirs de carbone constituent en effet un matériau de choix. C'est pourquoi nous les avons utilisés dans la présente étude.

**Les noirs de carbone.** — STRUCTURE. — Les noirs de carbone sont produits (4) industriellement par combustion partielle ou décomposition thermique d'hydrocarbures gazeux ou liquides.

Ils sont constitués de carbone presque pur contenant des quantités variables d'oxygène et d'hydrogène chimisorbés. Ils se présentent sous la forme de particules sensiblement sphériques ou ellipsoïdales, de structure quasi graphitique, et de diamètre variant entre quelques dizaines d'angströms et un micron. Nous désignerons ces particules sous le nom d'unités ellipsoïdales. Ces unités ont tendance à s'agglomérer en amas ou en chaînes.

La structure de ces unités ellipsoïdales, révélée par la diffraction des rayons X, est extrêmement intéressante (9). Le diagramme de tous les noirs de carbone présente une ressemblance évidente avec le diagramme du graphite en poudre, mais toutes les réflexions  $hkl$ , indicatrices d'un réseau tridimensionnel, sont absentes; le diagramme de diffraction établit la présence de plaquettes graphitiques bidimensionnelles bien développées, mais sans arrangement ordonné de ces plaquettes les unes par rapport aux autres. Dans les noirs de carbone on trouve des plans graphitiques disposés parallèlement avec une orientation quelconque autour de leur normale commune, et notablement plus espacés les uns des autres que dans le graphite.

Un tel ensemble de plans constitue un « cristallite » quasi graphitique dont les dimensions peuvent être déterminées d'après la largeur des bandes de diffraction du diagramme de la poudre. En attribuant à ces cristallites une forme sensiblement cylindrique, les plans graphitiques étant perpendiculaires à l'axe du cylindre de hauteur  $L_c$  et de diamètre  $L_a$ , on obtient par exemple pour quelques noirs de carbone les valeurs réunies dans le tableau ci-dessous (4).



Noir	$L_c$ (Å)	$L_a$ (Å)	$a$ (Å)	$c$ (Å)
Graphite. . . . .	$\infty$	$\infty$	2,456	6,697
Shawinigan . . . . .	26,6	47,5	2,42	7,0
P 33. . . . .	16,8	28,0	2,45	7,10
Carbolac I . . . . .	13,1	18,6	2,46	6,95
Spheron 6 . . . . .	12,7	20,0	2,45	7,10

Les paramètres  $a$  et  $c$  sont ceux qui caractérisent le réseau cristallin du graphite.

Les dimensions  $L_a$  et  $L_c$  étant de l'ordre du dixième des dimensions des unités ellipsoïdales, il en résulte que ces unités sont constituées par un agglomérat désordonné de quelques centaines de tels cristallites. On a proposé pour les représenter l'image d'un sac rempli de pièces de monnaie enduites de glu; les pièces (plans graphitiques) se disposent en petites piles (cristallites) formées de quelques pièces, et ces piles prennent toutes les positions possibles dans le sac (unité ellipsoïdale). La cohésion des cristallites qui forment l'unité ellipsoïdale est considérable, et l'on pense qu'elle est assurée par des atomes de carbone tétraédriques peu nombreux, qui remplissent les vides entre les cristallites.

**Variation de la structure des noirs de carbone par traitement thermique.** — De nombreuses études ont été faites sur le processus de graphitisation des charbons (13) et des noirs de carbone (14). Les diagrammes de diffraction des rayons X permettent d'étudier la croissance des cristallites graphitiques au cours du traitement thermique. Tous les noirs de carbone chauffés au-dessus de  $1\,000^{\circ}\text{C}$  donnent un diagramme où les bandes précédemment diffuses deviennent d'autant plus fines que le noir a été traité à une température plus haute. Ceci indique donc une augmentation des dimensions  $L_a$  et  $L_c$  avec la température de traitement. Par contre l'examen au microscope électronique ne montre pas de variation sensible de la taille des unités ellipsoïdales. Par conséquent, la croissance des cristallites se fait à l'intérieur seulement de ces unités, avec réarrangement des cristallites les uns par rapport aux autres tandis que leur nombre diminue. De ce fait, les dimensions  $L_a$  et  $L_c$  ne peuvent augmenter indéfiniment, mais sont limitées par les dimensions propres de l'unité ellipsoïdale.

Pour une température de traitement donnée,  $L_a$  et  $L_c$  atteignent leurs valeurs limites en 2 heures au plus (et probablement en beaucoup moins de temps), et ces limites, pour un noir donné, ne dépendent strictement que de la température à laquelle le noir a été chauffé.

**Avantages présentés par les noirs de carbone.** — Nous ne nous étendrons pas plus longuement sur le mécanisme de la graphitisation des noirs de carbone, car il est maintenant facile de comprendre pourquoi ils constituent un matériau de choix pour l'étude que nous envisageons.

a) Il ne se pose aucun problème de pulvérisation puisque les noirs sont déjà constitués de cristallites graphitiques de très petites dimensions, parfois même bien plus petites que celles que l'on pourrait obtenir par broyage. Du même coup disparaissent les inconvénients qui,



telle l'oxydation superficielle des cristallites, sont liés à la pulvérisation. Il est vrai que, en revanche, les noirs de carbone contiennent une certaine quantité d'hydrogène et d'oxygène, ce qui nécessite une purification préalable plus compliquée que celle du graphite.

b) Un noir déterminé est constitué de cristallites ayant des dimensions homogènes et contrôlables avec une relative précision par la mesure des largeurs de bandes de diffraction des rayons X. Un procédé de pulvérisation, suivie de sédimentation, du graphite, fournirait au contraire une poudre dont certains grains auraient encore des tailles très différentes de la taille moyenne. Et, comme nous le verrons, une faible proportion de grands microcristaux peut modifier de façon sensible la susceptibilité mesurée.

c) De par leur structure, les noirs de carbone ne présentent aucun risque d'orientation sous l'influence du champ magnétique au cours de la mesure. Les cristallites sont en effet agglomérés de façon totalement désordonnée au sein des unités ellipsoïdales, et avec une cohésion telle qu'ils ne peuvent modifier leur position. Par conséquent, ni eux, ni les unités ellipsoïdales, ne sont susceptibles de s'orienter.

d) Un avantage supplémentaire présenté par les noirs de carbone réside dans le fait que, grâce au processus de graphitisation par traitement thermique, on peut disposer d'une gamme quasi continue de dimensions de cristallites ; il suffit de traiter un noir donné à une série de températures adéquatement choisies.

**Noirs de carbone choisis pour cette étude.** — Nous avons fait porter notre étude sur un certain nombre de noirs de carbone commerciaux, dont les diamètres  $L_a$  de cristallites s'échelonnent entre  $19 \text{ \AA}$  et  $47,5 \text{ \AA}$ , ainsi que sur quelques échantillons des mêmes noirs, qui avaient été préalablement traités à diverses températures par les soins de la Société Godfrey L. Cabot Inc. <sup>(1)</sup>, et pour lesquels la valeur de  $L_a$  varie de  $45 \text{ \AA}$  à  $250 \text{ \AA}$ .

Il s'agit des noirs de carbone suivants :

Supercarbovar (fabriqué par G. L. Cabot) . . . . .	$L_a = 19 \text{ \AA}$
Sterling SO (fabriqué par G. L. Cabot) . . . . .	$L_a = 23 \text{ \AA}$
Spheron 6 (fabriqué par G. L. Cabot) . . . . .	$L_a = 23 \text{ \AA}$
P 33 (noir de décomposition thermique fabriqué par Thermatomic Carbon Co) . . . . .	$L_a = 28 \text{ \AA}$
Shawinigan (noir d'acétylène) . . . . .	$L_a = 47,5 \text{ \AA}$
Spheron 6 traité à $1500^\circ \text{ C}$ au four à induction . . . .	$L_a = 45 \text{ \AA}$
P 33 traité à $1500^\circ \text{ C}$ au four à induction . . . . .	$L_a = 62 \text{ \AA}$

(<sup>1</sup>) Nous profitons de l'occasion pour remercier très vivement la Société Godfrey L. Cabot, et plus particulièrement MM. Smith et Schæffer, qui ont toujours accédé à nos désirs avec la plus grande obligeance, et dont le concours nous a été extrêmement précieux.



Spheron 6 traité à 2 000° C au four à induction . . .	$L_a = 75 \text{ \AA}$
Spheron 6 traité à 2 700° C au four à induction . . .	$L_a = 82 \text{ \AA}$
Thermax (noir de décomposition thermique fabriqué par Thermatomic Carbon Co.) traité à 3 100° C au four à induction . . . . .	$L_a \neq 200\text{-}250 \text{ \AA}$

Parmi les valeurs de  $L_a$ , déterminées à partir des largeurs de raies des diagrammes de diffraction des rayons X, les unes nous ont été communiquées par M. W. D. Schaeffer, du Laboratoire de recherches de la firme Cabot, les autres sont tirées de l'article de Biscoe et Warren (9). Ces valeurs sont très approximatives car la précision de ce procédé de calcul des dimensions des particules ne saurait dépasser 10 p. 100 environ. En ce qui concerne Thermax traité à 3 100° et Supercarbovar, les valeurs de  $L_a$  que nous donnons sont seulement des estimations très vraisemblables.

### Mesure des susceptibilités moyennes des noirs de carbone.

Nous avons effectué les mesures de susceptibilité moyenne le plus souvent par la méthode de Gouy (10). Cette méthode permettait en effet de ne pas remettre les noirs dégazés en contact avec l'oxygène de l'air. Mais chaque fois que cette précaution n'était pas nécessaire, nous avons utilisé la méthode de Faraday, avec une balance du type Weiss-Foex-Forrer (11).

La précision des mesures proprement dites, essentiellement limitée, dans la méthode de Gouy, par la difficulté d'obtenir un tassage homogène dans le tube de mesure, est généralement de l'ordre de 2 p. 100. La précision est bien meilleure pour la méthode de Faraday, qui supprime l'erreur due au tassage inhomogène.

Mais la source principale d'erreurs n'est pas dans la mesure elle-même, mais dans les impuretés que peuvent contenir les noirs étudiés.

Le résultat des mesures peut être essentiellement faussé par des corps étrangers ferro et paramagnétiques. Si l'impureté est paramagnétique, l'erreur pourra être cent fois plus grande que pour une impureté diamagnétique; si elle est ferromagnétique, le résultat de la mesure dépendra de l'intensité du champ utilisé.

---

*Remarque.* — Notons que les considérations qui précèdent s'appliquent uniquement aux impuretés réparties en petits fragments ou en couches, à l'intérieur ou à la surface du produit examiné. Ces impuretés ajoutent simplement leur propre susceptibilité à celle du produit. Le cas est tout autre pour les atomes d'impuretés dilués dans la masse du cristal, dans un métal ou un semi-conducteur par exemple. Ces impuretés ont alors un comportement magnétique entièrement différent, et il est plus exact de les considérer comme faisant effectivement partie du corps étudié.

Mais ces impuretés provoquent toujours une erreur de même sens en masquant plus ou moins le diamagnétisme du corps étudié. Le meilleur critère de pureté magnétique dont on dispose est donc finalement la susceptibilité elle-même; plus un échantillon du produit examiné est diamagnétique, plus il a de chances d'être pur.

### Les impuretés des noirs de carbone.

Nous ne considérerons bien entendu que les impuretés para ou ferromagnétiques.

Les quantités d'oxygène contenues dans les noirs varient considérablement avec la température, la nature du noir, et dépendent aussi probablement de son histoire antérieure. Cet oxygène est chimisorbé à la surface des particules, sous la forme de complexes carbone-oxygène.

Nous avons procédé à un examen rapide de la capacité d'absorption des divers noirs qui nous intéressaient. Pour des noirs dont les diamètres de cristallites sont supérieurs à une trentaine d'angströms, les quantités d'oxygène absorbé à température ordinaire sont trop faibles pour altérer la susceptibilité magnétique du noir. L'accord des susceptibilités mesurées avant et après dégazage confirme d'ailleurs ce point. Il en est tout autrement à la température de l'azote liquide. On verra au chapitre suivant les conséquences que nous avons dû en tirer pour la mesure des susceptibilités à basse température.

Nous avons donc été amenés à effectuer le dégazage des noirs à petits cristallites. Mais, ce faisant, nous nous sommes heurtés à une nouvelle difficulté: l'apparition de radicaux libres.

Uebersfeld et Erb (12) ont en effet montré récemment que le dégazage des charbons s'accompagne, même à température ordinaire, de la formation de radicaux libres en nombre considérable: de l'ordre de  $10^{20}$  par gramme. En dégazant nos noirs nous pouvions donc nous attendre à voir apparaître une contribution paramagnétique, de l'ordre de  $+0,2 \cdot 10^{-6}$  par gramme, qui nous ferait perdre tout ou partie du bénéfice du dégazage. On verra plus loin que nous avons effectivement constaté des abaissements de diamagnétisme par dégazage de cet ordre de grandeur, et que la susceptibilité reprenait sa valeur initiale quand le noir était réexposé à l'air.

Les « cendres » des noirs de carbone (moins de 1 p. 100) sont en partie constituées d'oxydes de fer. De plus, au cours de manipulations successives, le noir peut se charger de quantités diverses de poussières contenant du fer en notable proportion. Ces impuretés secondaires sont d'ailleurs faciles à éliminer puisqu'elles ne sont pas incluses dans la structure même des noirs. Notons en outre que les noirs de carbone

graphitisés à 2 700° et plus étaient exempts de produits para ou ferromagnétiques. Il est à présumer que le fer s'était volatilisé au cours du traitement.

### La purification des noirs de carbone.

Ainsi que nous l'avons indiqué plus haut, les impuretés solides font partie plus ou moins intégrante de la structure des noirs. Il fallait donc s'attendre à ce que les méthodes d'élimination de ces impuretés aient une efficacité variable. Nous nous sommes finalement fiés surtout au critère magnétique pour juger de cette efficacité.

Nous avons concurremment utilisé trois méthodes.

*Méthode A.* — Une quantité de noir de l'ordre de 0,5 g était traitée avec 100 cm<sup>3</sup> environ d'acide chlorhydrique concentré et pur pendant un à trois jours à température ordinaire, et 5 à 8 heures à ébullition. Puis le noir était filtré et lavé plusieurs fois avant d'être séché à l'étuve.

*Méthode B.* — Attaque du noir de carbone par un courant de chlore gazeux vers 500° pendant 2 à 5 heures. Le produit obtenu était ensuite lavé à l'acide chlorhydrique dilué et chaud, puis filtré et séché à l'étuve.

Cette méthode, utilisée sur Sphéron 6, a fourni des échantillons dont la susceptibilité diamagnétique était voisine quoique légèrement plus faible, de celle des échantillons traités par la méthode A. Nous avons donc estimé que les méthodes A et B étaient sensiblement équivalentes.

*Méthode C.* — Dégazage sous vide, vers 900° C, du noir, suivant le procédé qui sera exposé plus loin. Le produit était ensuite mis en présence de chlore sous la pression atmosphérique et on a laissé l'absorption se poursuivre pendant une durée variant de 1 heure à 7 semaines.

Les méthodes que nous venons de décrire ont été surtout utiles pour éliminer les impuretés paramagnétiques. En effet lorsqu'une impureté ferromagnétique est présente, il est possible de mettre cette présence en évidence, et même, quand le taux d'impureté est faible, de calculer une correction qui rétablit la valeur réelle de la susceptibilité mesurée.

Si l'on construit la courbe donnant la variation, en fonction du champ magnétique  $H$ , de la susceptibilité mesurée, il suffit d'extrapoler vers les champs infinis pour obtenir la susceptibilité réelle, car la susceptibilité des impuretés ferromagnétiques tend vers zéro en même temps que  $1/H$ .

Quand  $H$  est grand, les impuretés sont déjà saturées et la susceptibilité mesurée ne varie que très peu avec  $H$ , ce qui rend l'extrapolation aisée.

Pour tous les noirs la correction de ferromagnétisme a donc pu être

évaluée par extrapolation de la courbe  $\bar{\chi}_{\text{mesurée}} = f(1/H)$ . Lorsque cette correction ne dépasse pas quelques centièmes, le procédé est assez précis pour fournir une valeur correcte de la susceptibilité réelle. C'est ce qui s'est produit pour la plupart des échantillons étudiés. La correction s'est même souvent révélée inférieure aux erreurs d'expérience, ou absolument négligeable.

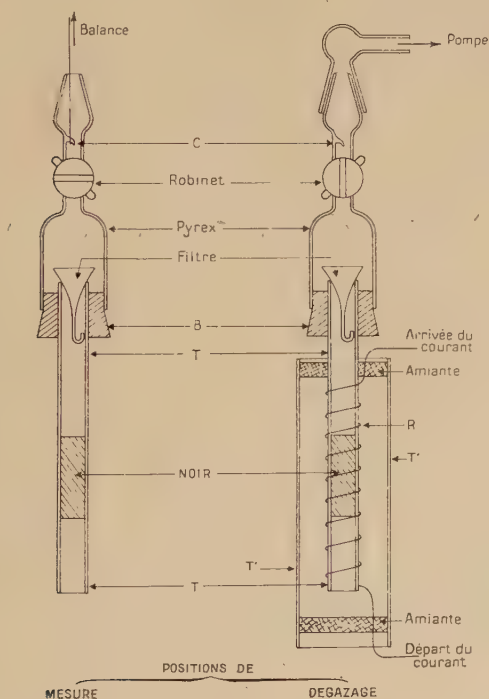


Fig. 1.

Le dégazage ayant pour objet l'élimination des impuretés volatiles (et essentiellement de l'oxygène) capables de fausser la mesure de la susceptibilité magnétique, il importait que celle-ci fût faite sans que le noir ait eu, par un contact quelconque avec l'air atmosphérique, la possibilité de se « regazer ».

Nous avons donc utilisé un tube de mesure spécial, destiné à être suspendu sous la balance magnétique, et dans lequel le noir de carbone était préalablement soumis au dégazage (voir fig. 1).

Ce tube T, en silice transparente, était relié de façon étanche par un

bouchon B de caoutchouc au reste de l'appareil construit en pyrex. Un « filtre » formé par un capillaire évasé à son extrémité permettait d'évacuer les gaz du tube sans entraîner avec eux la fine poussière des noirs de carbone.

Le dégazage se faisait vers 850°-900° C. Cette température était obtenue grâce à un four consistant en une résistance électrique R bobinée à même le tube de silice T. Un second tube T' en silice entourait l'ensemble du tube intérieur T et de la résistance R, et assurait, vers l'extérieur, l'isolement thermique du four.

La résistance était alimentée sous 110 V par l'intermédiaire d'un autotransformateur. La température était connue avec une précision suffisante grâce à un étalonnage préalable de l'appareil à l'aide d'un couple thermo-électrique chromel-alumel introduit dans le tube intérieur T, à la place du noir de carbone.

Un crochet C soudé à l'intérieur de l'orifice de sortie du robinet permettait de suspendre le tube contenant le noir sous un plateau de la balance magnétique. On pouvait ainsi, après le dégazage, procéder à la mesure de susceptibilité.

Les dégazages, effectués comme nous l'avons dit vers 850°-900° C, se faisaient sous une pression de quelques millimètres de mercure, obtenue grâce à une pompe à palettes. Ce procédé s'est en effet révélé suffisant, car des essais sous une pression de  $10^{-3}$  mm de mercure ont fourni des échantillons de noirs dont la susceptibilité diamagnétique n'était pas plus grande (à la précision des mesures) que celle des noirs dégazés par la méthode habituelle. Par conséquent, ou bien l'amélioration du vide ne permet pas d'augmentation sensible de la quantité d'oxygène éliminé, ou bien cet oxygène (éliminé grâce à un meilleur vide) est fixé sur le carbone sous forme diamagnétique. Il ne faut pas oublier enfin que les radicaux libres mis en évidence par Uebersfeld peuvent apporter une telle perturbation dans la mesure de la susceptibilité que la recherche d'une élimination plus efficace de l'oxygène est assez futile.

Les impuretés principales sont donc, en résumé, l'oxygène adsorbé (dont l'élimination par dégazage risquait de se voir contrebalancée dans certains cas par l'apparition des radicaux libres) et les impuretés solides paramagnétiques en quantités très variables, plus ou moins fortement incluses dans la structure des noirs, et auxquelles nous avons appliqué les méthodes de purification A, B et C. Quant aux impuretés ferromagnétiques, nous avons dans la plupart des cas le moyen de tenir compte de leur présence grâce à une correction appropriée.

Le meilleur critère de pureté était généralement la susceptibilité diamagnétique : lorsque les susceptibilités obtenues pour des échantillons d'un noir donné traités par diverses méthodes de purification ne concordaient pas, la plus élevée était certainement la plus correcte.



## Les susceptibilités moyennes des noirs de carbone.

Nous présentons les résultats en divisant en trois groupes les noirs que nous avons étudiés. Le premier groupe comprend les noirs contenant une quantité appréciable d'oxygène à température ordinaire ; ce sont les noirs à petits cristallites : Supercarbovar, Sterling SO et Spheron 6. Nos mesures ont montré que ces noirs présentent après les traitements A, B ou C des susceptibilités diamagnétiques encore nettement inférieures à la valeur réelle, ce qui indique la présence d'oxygène : résultats en accord avec ceux de nos mesures d'absorption.

Nous verrons ensuite ceux qui ne contiennent que peu ou pas d'oxygène : les traitements A, B ou C permettent d'atteindre la bonne valeur de la susceptibilité.

Enfin nous terminerons par les deux corps traités à très haute température (Spheron 6 (2 700°) et Thermax (3 100°)) qui se sont montrés suffisamment purs à l'état « brut ».

**Premier groupe.** — La valeur de  $L_a$  est voisine de  $20 \text{ \AA}$ , mais il faut tenir compte du fait qu'elle augmente lors du dégazage. D'après les mesures de Smith, Schaeffer et Polley (15). Spheron 6 chauffé à 900° a une valeur de  $L_a = 33 \text{ \AA}$ . Nous avons admis qu'il en est de même pour Sterling SO, qui a la même valeur initiale de  $L_a$ . Quant à Supercarbovar, nous avons supposé que, par chauffage à 900°,  $L_a$  subissait en valeur relative un accroissement égal, ce qui donne  $L_a = 27 \text{ \AA}$ . Ces estimations sont suffisantes, eu égard à la faible précision des évaluations des dimensions des cristallites.

**SPHERON 6.** — La plupart des essais et mesures préliminaires destinés à la mise au point des méthodes de purification et de dégazage ont été effectués sur Spheron 6. La susceptibilité spécifique moyenne à température ordinaire  $\bar{\chi}$  a été mesurée pour une trentaine d'échantillons de ce noir diversement traités.

Pour le noir « brut » la valeur de  $X = -10^6 \bar{\chi}$  variait entre 0,67 et 0,69. Le traitement A apparaît plus efficace que le traitement B : il élève  $X$  jusqu'à des valeurs comprises entre 0,71 et 0,77.

Le dégazage produit un effet « radicaux libres » réversible en très bon accord quantitatif avec les évaluations d'Uebersfeld : pour les échantillons ayant subi le traitement A,  $X$  diminue de 0,1 par dégazage et reprend sa valeur par « regazage » ; pour les échantillons bruts,  $X$  diminue de 0,01 à 0,15 par dégazage et reprend également sa valeur (ou même une valeur supérieure) après « regazage ».

La méthode C est de loin la meilleure : après absorption de chlore pendant 7 semaines,  $X$  atteint la valeur 0,85 (compte tenu de la correc-

tion correspondant au chlore absorbé). Cela tient probablement à ce que l'oxygène éliminé au dégazage est remplacé par du chlore (le noir a absorbé 21 p. 100 de son poids en chlore) et ne peut plus revenir se fixer par la suite.

Nous avons donc considéré comme bonne la valeur ainsi obtenue : pour Spheron 6 traité à 900° ( $L_a = 33 \text{ \AA}$ ) :

$$\bar{\chi} = -(0,85 \pm 0,02) 10^{-6}.$$

STERLING SO ( $L_a = 33 \text{ \AA}$ ). — Le noir est initialement bien plus pur que Spheron 6 et l'effet « radicaux libres » n'apparaît pas. Le dégazage ne produit qu'une faible variation de susceptibilité, ce qui indique qu'il y a assez peu d'oxygène absorbé. Le traitement A suivi de dégazage semble la méthode de purification la plus efficace, car elle fournit la plus forte valeur (0,84) de X. Nous avons donc pris pour Sterling SO traité à 900° :

$$\bar{\chi} = -(0,84 \pm 0,03) 10^{-6}.$$

SUPERCARBOVAR. — Le produit de départ est fortement souillé d'impuretés paramagnétiques qui sont probablement éliminées entièrement par le traitement A. Les échantillons ayant subi ce traitement présentent un effet « radicaux libres » en bon accord quantitatif avec les estimations d'Uebersfeld : X diminue de 0,08 par dégazage. Nous avons choisi pour Supercarbovar traité à 900° ( $L_a = 27 \text{ \AA}$ ) la moyenne entre les deux meilleures valeurs de  $\bar{\chi}$  :

$$\bar{\chi} = -(0,86 \pm 0,05) 10^{-6},$$

CONCLUSION SUR LE PREMIER GROUPE. — Nous avons affaire à une purification extrêmement difficile, les impuretés paramagnétiques étant souvent très intimement liées à la structure des noirs, et le bénéfice tiré du dégazage pouvant être annulé par la formation de radicaux libres. Dans ces conditions, et malgré quelques points obscurs qui subsistent, il est particulièrement remarquable de constater l'accord excellent trouvé entre les susceptibilités de ces trois noirs de carbone qui ont sensiblement le même diamètre de cristallites. Nous y voyons une démonstration *a posteriori* de la valeur du critère magnétique que nous avons utilisé, et de l'efficacité des méthodes de purification.

Il a été non moins intéressant de constater (et ceci s'est trouvé encore confirmé, comme on le verra, par les résultats obtenus avec Shawinigan) l'accord quantitatif excellent qui existe entre les estimations d'Uebersfeld et nos propres mesures, quant au taux de radicaux libres que l'on crée dans les noirs par dégazage. Il y a là une preuve supplémentaire de l'existence d'un important phénomène que l'on ne soupçonnait pas jusqu'à présent.

Enfin, une autre conclusion se dégage de nos résultats : c'est que

l'oxygène fixé sur les noirs à température ordinaire l'est essentiellement sous forme diamagnétique. En effet, l'écart entre les susceptibilités réelles et les susceptibilités des noirs non dégazés est en général assez faible ; il est beaucoup plus faible que celui qu'on attendrait, connaissant la quantité d'oxygène absorbé, si cet oxygène était fixé uniquement sous forme paramagnétique. Ceci confirme les résultats obtenus par d'autres chercheurs dans ce domaine (r6).

**Deuxième groupe.** — P 33. — Les caractéristiques générales de ce noir laissaient prévoir peu d'impuretés ferreuses et très peu d'oxygène absorbé à température ordinaire. Les valeurs que nous avons obtenues pour X ont confirmé cette quasi-pureté. Nous avons choisi, pour P 33 traité à 900° ( $L_a = 36 \text{ Å}$ ), la moyenne des quatre meilleures susceptibilités mesurées :

$$\bar{\chi} = -(0,95 \pm 0,03) 10^{-6}.$$

SHAWINIGAN. — Le noir brut contient beaucoup d'impuretés paramagnétiques, dont le traitement A le débarrasse. L'effet dû aux radicaux libres apparaît en bon accord quantitatif avec les résultats d'Uebersfeld (X diminue de 0,2 environ par dégazage et reprend sa valeur initiale après « regazage »). Cela semble indiquer que le noir contient un peu d'oxygène à température ordinaire, mais cet oxygène doit être surtout diamagnétique. Les meilleures valeurs de X sont celles du noir non dégazé, ayant seulement subi le traitement A : pour Shawinigan ( $L_a = 47,5 \text{ Å}$ ) :

$$\bar{\chi} = -(2,00 \pm 0,05) 10^{-6}.$$

SPHERON 6 TRAITÉ A 1 500° C. — Pour le noir brut,  $X = 0,95$ . Le traitement A donne  $X = 2,00$ . Le dégazage ne change pas la valeur de X. Le noir brut est donc très impur, mais il s'agit probablement d'impuretés ferreuses qui l'ont souillé postérieurement à sa fabrication, car le traitement A suffit à les éliminer. Nous avons donc pour ce noir ( $L_a = 45 \text{ Å}$ ) :

$$\bar{\chi} = -(2,00 \pm 0,05) 10^{-6}.$$

La concordance avec la valeur obtenue pour Shawinigan ( $L_a = 47,5 \text{ Å}$ ) est excellente.

P 33 TRAITÉ A 1 500° C ( $L_a = 62 \text{ Å}$ ). — Contient peu d'impuretés paramagnétiques. La susceptibilité ne varie pratiquement pas par dégazage :

$$\bar{\chi} = -(2,50 \pm 0,05) 10^{-6}.$$

SPHERON 6 TRAITÉ A 2 000° C ( $L_a = 75 \text{ Å}$ ). — Deux échantillons différents, ayant subi le traitement A, ont donné respectivement  $X = 4,435$

et  $X = 4,405$ . Aucun dégazage n'est nécessaire puisque ce noir, pas plus que les précédents, ne contient d'oxygène à température ordinaire :

$$\bar{\chi} = -(4,42 \pm 0,15) 10^{-6}.$$

**Troisième groupe.** — Ce sont les noirs préalablement traités à très haute température. L'expérience a montré qu'ils ne sont ni absorbants à température ordinaire, ni souillés par des impuretés para ou ferromagnétiques.

SPHERON 6 TRAITÉ A 2 700° C ( $L_a = 82 \text{ Å}$ ) :

$$\bar{\chi} = -(5,77 \pm 0,03) 10^{-6}.$$

THERMAX TRAITÉ A 3 100° C ( $L_a = 200\text{-}250 \text{ Å}$ ). — La susceptibilité spécifique moyenne est :

$$\bar{\chi} = -(6,55 \pm 0,15) 10^{-6}$$

valeur très voisine de celle du graphite ( $-7,7 \cdot 10^{-6}$  d'après Ganguli et Krishnan (3)).

### Susceptibilité moyenne des noirs de carbone et grosseur des cristallites.

Nous résumons dans le tableau I les valeurs obtenues pour les susceptibilités à température ordinaire (17).

TABLEAU I

Noir	$L_a (\text{Å})$	$-10^6 \bar{\chi}$
Supercarbovar traité à 900° . . . . .	27	$0,86 \pm 0,05$
Spheron 6 » » . . . . .	33	$0,85 \pm 0,02$
Sterling SO » » . . . . .	33	$0,84 \pm 0,03$
P 33 » » . . . . .	36	$0,95 \pm 0,03$
Shawinigan . . . . .	47,5	$2,00 \pm 0,05$
Spheron 6 traité à 1 500°. . . . .	45	$2,00 \pm 0,05$
P 33 » » . . . . .	62	$2,50 \pm 0,05$
Spheron 6 » à 2 000°. . . . .	75	$4,42 \pm 0,15$
Spheron 6 » à 2 700°. . . . .	82	$5,77 \pm 0,03$
Thermax » à 3 100°. . . . .	200-250	$6,55 \pm 0,15$

Nous avons également représenté ces résultats par une courbe où nous avons porté la susceptibilité spécifique moyenne des noirs en fonction du logarithme du diamètre  $L_a$  des cristallites (fig. 2).

On a aussi porté sur cette courbe les points correspondant au benzène et à quelques carbures aromatiques, ainsi que l'asymptote correspondant au graphite (mesures de Ganguli et Krishnan (3)). De l'aspect très caractéristique de cette courbe, il ressort que l'augmentation du diamagnétisme se situe pratiquement entre  $L_a = 25 \text{ \AA}$  et  $L_a = 200 \text{ \AA}$ .

Il est intéressant de noter la concordance des résultats obtenus, malgré les difficultés de purification, pour des noirs différents ayant à peu près la même taille de cristallites. Cette concordance montre bien que la dimension des cristallites est le facteur essentiel qui détermine la valeur de la susceptibilité magnétique.

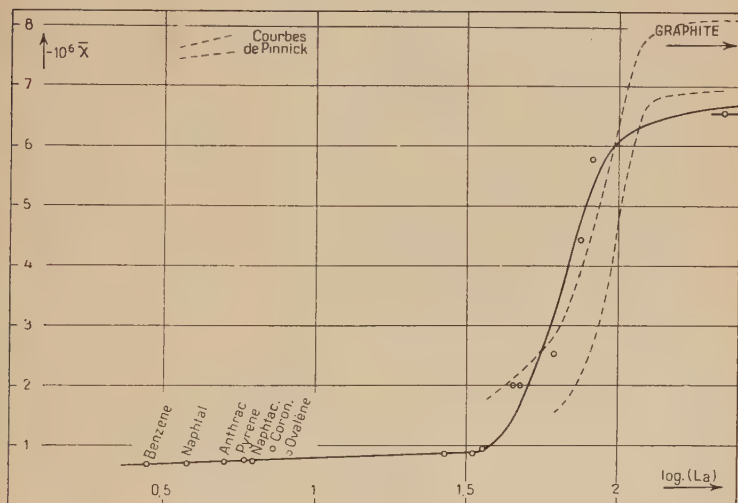


Fig. 2.

La courbe ci-contre de la figure 2 permet immédiatement la comparaison de nos résultats <sup>(1)</sup> avec ceux qui ont été publiés, peu après nous (17), par Pinnick (18), en ce qui concerne la susceptibilité des cokes et graphites polycristallins. Ces composés sont très voisins des noirs de carbone quant à leur structure intime. Nous avons porté, à côté de la courbe qui représente nos résultats, celles qui ont été obtenues par Pinnick ; la concordance est très satisfaisante, compte tenu de l'imprécision de la mesure de  $L_a$  et des légères différences de structure entre les corps étudiés.

<sup>(1)</sup> Nos résultats peuvent aussi être rapprochés de ceux de Wynne-Jones, Blayden et Iley (50), qui ont publié en 1952 une étude des susceptibilités de divers composés carbonés à structure plus ou moins bien définie. Dans la mesure où la comparaison est possible, l'accord est satisfaisant.



## CHAPITRE II

Variation thermique de la susceptibilité  
des noirs de carbone.

Il nous restait à étudier, en fonction de la température, la variation éventuelle de la susceptibilité des noirs de carbone.

Plus précisément il aurait fallu faire une étude de la variation thermique de l'anisotropie. Mais cette anisotropie n'est pas directement mesurable, puisque les dimensions des cristallites sont toujours inférieures au dixième de micron. Elle peut par contre être calculée avec une assez bonne précision à partir de la susceptibilité moyenne.

Nous avons vu que l'accroissement du diamagnétisme se produit essentiellement lorsque le diamètre des cristallites passe d'une trentaine à une centaine d'angströms. La partie inférieure de ce domaine correspond à des corps (Spheron 6, Sterling SO, Supercarbovar) dont la susceptibilité diffère peu de celle des carbures aromatiques et doit constituer la limite vers laquelle tend cette dernière quand le nombre de noyaux accolés augmente indéfiniment. A l'autre extrémité, vers 100 à 200 Å, se trouvent des produits (Thermax et Spheron 6 traités vers 3 000° C) qui sont peu éloignés du graphite.

On peut donc s'attendre à ce que ce soit précisément dans ce domaine 30-200 Å, qu'apparaisse progressivement une variation thermique de la susceptibilité. Nous avons donc limité notre étude à des noirs dont les diamètres de cristallites sont répartis à l'intérieur de cette zone, c'est-à-dire :

P 33 traité à 900° C . . . . .	$L_a = 36 \text{ Å}$
Spheron 6 traité à 1 500° C . . . . .	$L_a = 45 \text{ Å}$
P 33 traité à 1 500° C . . . . .	$L_a = 62 \text{ Å}$
Spheron 6 traité à 2 000° C . . . . .	$L_a = 75 \text{ Å}$
Spheron 6 traité à 2 700° C . . . . .	$L_a = 82 \text{ Å}$
Thermax traité à 3 100° C. . . . .	$L_a = 200-250 \text{ Å}$

Les résultats expérimentaux ont, comme on le verra, justifié ce choix.

Les courbes de variation thermique de susceptibilité, entre 80° K et 1 300° K, de chacun de ces noirs ont été obtenues avec des appareils de types différents suivant le domaine de température considéré <sup>(1)</sup>.

(<sup>1</sup>) Les échantillons ont naturellement été préalablement purifiés comme il a été indiqué au chapitre précédent.

**Mesures à basse température.** — Nous avons utilisé, avec de très légères modifications, l'appareil construit par J. Hoarau (19) en vue de la mesure, à la température de l'azote liquide, des susceptibilités magnétiques. Étant donnée la grande capacité d'absorption de presque tous les noirs à basse température, il a été nécessaire de placer les échantillons étudiés (sauf pour Thermax traité à  $3\,100^\circ$ ) dans une ampoule scellée en pyrex.

Nous désirions, non seulement obtenir la susceptibilité des noirs à la température de l'azote liquide, mais aussi obtenir la courbe donnant la variation de leur susceptibilité entre cette température et la température ordinaire.

Pour cela il fallait :

- a) pouvoir porter le noir de carbone à toute température intermédiaire entre  $-200^\circ$  et  $+15^\circ$  C, et mesurer en même temps sa susceptibilité ;
- b) pouvoir repérer cette température.

Nous avons réalisé le premier point en refroidissant le produit jusqu'à la température de l'azote liquide et en le laissant ensuite se réchauffer lentement. Cette méthode présente l'avantage d'être simple et de ne pas nécessiter de dispositif encombrant, ce qui permet d'avoir un entrefer relativement petit. Par contre, la température varie constamment : pour qu'elle puisse être considérée comme constante pendant la durée de la mesure de susceptibilité, il faut donc que cette mesure soit effectuée rapidement.

Pour obtenir un réchauffement aussi lent que possible, nous plaçons autour du tube dans lequel est suspendue la coupelle ou l'ampoule scellée un second tube rempli d'alcool. Le tout est immergé dans l'azote liquide jusqu'à l'établissement de l'équilibre thermique. Puis on enlève le vase Dewar d'azote liquide et on laisse l'ensemble se réchauffer pendant que l'on procède aux mesures. Le réchauffement dure environ 15 minutes jusqu'à  $-100^\circ$  C et 45 minutes de  $-100^\circ$  C à la température ordinaire.

Le repérage de la température est obtenu grâce à un couple chromel-alumel qui descend à l'intérieur du tube de mesure et dont la soudure est située au voisinage immédiat du noir de carbone. Un étalonnage préalable a permis de déterminer la correspondance entre la température du noir et celle indiquée par le couple.

Le couple est relié à un potentiomètre enregistreur MECI, sensible à 0,01 mV, qui fournit ainsi la courbe de variation de la température en fonction du temps. Un dispositif approprié permet d'autre part d'enregistrer, sur le même potentiomètre, une différence de potentiel proportionnelle à la force magnétique s'exerçant sur le noir de carbone. On peut donc savoir exactement quelle était la température au moment où ont été effectuées les opérations de mesure de la susceptibilité : ces opérations sont en outre rapides puisqu'on ne procède pas, sur le

moment, à la lecture directe des appareils ; le résultat est obtenu, après coup, grâce au dépouillement des enregistrements.

**Mesures à haute température.** — Nous avons utilisé, presque sans modifications, une balance du type Weiss-Foex-Forrer qui avait été construite au laboratoire pour une étude antérieure (11). Cette balance est munie d'un four qui a également été décrit (11) et grâce auquel il est possible de mesurer les susceptibilités magnétiques jusque vers  $1\,000^{\circ}\text{C}$ . Comme il est important pour ce genre de mesures de connaître avec une bonne précision la force magnétique s'exerçant sur la coupelle vide, à toute température, nous avons été amenés à remplacer la coupelle de silice initialement prévue par une coupelle en duralumin, qui donnait, au-dessous de  $500^{\circ}\text{C}$ , des résultats meilleurs et plus reproductibles.

**Résultats.** — En désignant par  $\chi_T$  et  $\chi$  les susceptibilités des noirs à la température  $T$  et à la température ordinaire, nous avons déterminé les courbes donnant la variation de  $\chi_T/\chi$  en fonction de la température, d'une part dans l'intervalle température de l'azote liquide-température ordinaire, d'autre part dans l'intervalle température ordinaire,  $1\,000^{\circ}\text{C}$ , soit au total entre  $-200^{\circ}\text{C}$  et  $+1\,000^{\circ}\text{C}$  environ.

La susceptibilité moyenne  $\chi$  à température ordinaire étant déjà connue pour les divers noirs de carbone étudiés, nous avons pu construire pour chacun la courbe donnant la variation de la susceptibilité  $\chi_T$  en fonction de l'inverse de la température absolue (20).

Ces courbes sont reproduites sur la figure 3, ainsi que la courbe correspondante tirée des résultats de l'étude de Ganguli et Krishnan sur un monocristal de graphite (3).

On peut uniformément évaluer à 3% l'erreur maxima commise sur la température, dans tout le domaine  $-200^{\circ}\text{C}$  à  $1\,000^{\circ}\text{C}$ . Pour des températures absolues voisines de  $80^{\circ}\text{K}$  l'erreur relative possible sur  $T$  atteindrait donc près de 4 p. 100, alors qu'elle serait inférieure à 0,25 p. 100 vers  $1\,300^{\circ}\text{K}$ . Fort heureusement, on voit que toutes les courbes présentent un palier aux basses températures, ce qui rend sans importance l'erreur sur la température commise dans cette région.

Pour les courbes de la figure 3 il convient de discerner deux sources d'erreur sur la susceptibilité. Ces courbes ont en effet été construites à partir des valeurs de  $\chi_T/\chi$  et de  $\chi$ . Nous avons discuté au chapitre précédent la précision des mesures de  $\chi$ , et il est clair que toute erreur relative, commise sur la valeur de  $\chi$ , vient s'ajouter à l'erreur relative correspondant à la mesure de  $\chi_T/\chi$ . Les valeurs de  $\chi_T$  sont donc connues avec moins de précision que les valeurs de  $\chi_T/\chi$ . Nous nous bornerons ici à discuter la précision des mesures de  $\chi_T/\chi$ . Au surplus on verra au

chapitre suivant que l'interprétation théorique de ces courbes fait intervenir essentiellement  $\chi_I/\chi$ .

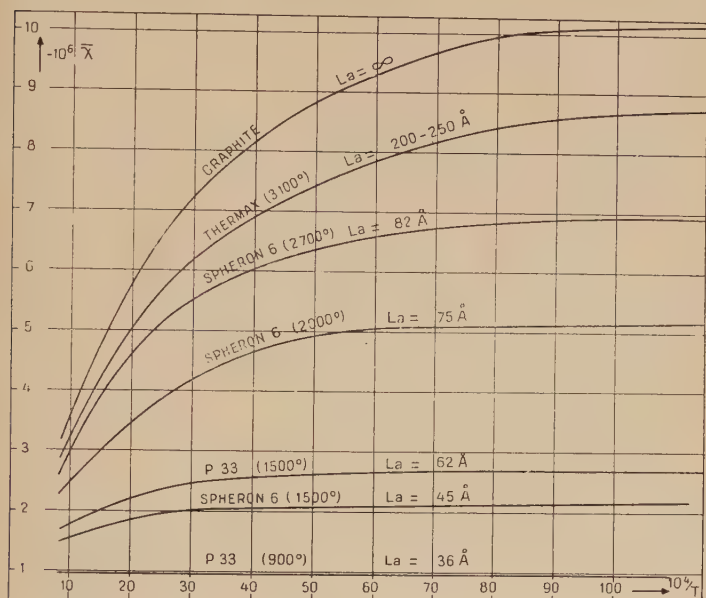


Fig. 3.

*Basses températures.* — Au total on peut estimer, pour les basses températures, les erreurs maxima commises sur  $\chi_I/\chi$  à :

1,5 p. 100	pour Thermax (3 100°),
2 » »	Spheron 6 (2 700°),
3 » »	Spheron 6 (2 000°),
4 » »	P 33 (1 500°),
5 » »	Spheron 6 (1 500°),
6 » »	P 33 (900°).

*Hautes températures.* — Nous avons évalué les erreurs maxima commises, pour les hautes températures, sur  $\chi_I/\chi$  à :

2,5 p. 100	pour Thermax (3 100°),
3,5 » »	Spheron 6 (2 700°),
5 » »	Spheron 6 (2 000°) et P 33 (1 500°),
8 » »	Spheron 6 (1 500°) et P 33 (900°).

Notons enfin que nous avons donné une valeur constante de  $\chi_I$  pour P 33 traité à 900° quoique, en réalité, les points expérimentaux

semblent indiquer un maximum très peu accentué vers 200° C. Mais la variation totale éventuelle de  $\chi_T$  serait bien inférieure aux erreurs de mesures possibles. Il se peut d'ailleurs que ce maximum apparent, s'il existe, soit dû à la présence de radicaux libres créés par le dégazage (cf. chapitre premier).

### CHAPITRE III

#### Magnétisme du gaz électronique à deux dimensions.

Tous les résultats qui ont été exposés aux chapitres précédents sont relatifs aux susceptibilités magnétiques moyennes.

Or, en réalité, lorsqu'on passe des carbures aromatiques au graphite, c'est la seule susceptibilité  $\chi_{\perp}$  (perpendiculaire au plan des noyaux aromatiques) qui augmente de façon considérable, et non la susceptibilité  $\chi_{\parallel}$  (mesurée dans une direction parallèle au plan des noyaux). En d'autres termes les phénomènes que nous désirions élucider sont relatifs à l'anisotropie magnétique  $\Delta\chi = \chi_{\perp} - \chi_{\parallel}$ .

De même Ganguli et Krishnan ont montré (3) que c'est l'anisotropie  $\Delta\chi$  du monocristal de graphite qui dépend de la température. Ces auteurs ont conclu leur étude par une interprétation théorique assez satisfaisante, que nous exposerons plus loin dans ses grandes lignes. Nous indiquerons simplement pour le moment que cette théorie repose sur le comportement magnétique d'un gaz d'électrons libres : un tel gaz possède une susceptibilité magnétique d'un type très particulier, appelé magnétisme de Landau (1). Son originalité essentielle consiste en ce qu'il n'est pas, contrairement au diamagnétisme ordinaire, indépendant de la température, et qu'il ne varie pas non plus, comme le fait le paramagnétisme ordinaire, proportionnellement à l'inverse de la température absolue.

Or l'examen de nos résultats expérimentaux fait immédiatement ressortir deux faits principaux.

1° Quand le diamètre des cristallites des noirs de carbone dépasse 40 Å, la susceptibilité diamagnétique se met à croître extrêmement vite pour atteindre très rapidement une valeur voisine de celle du graphite.

2° Simultanément apparaît une variation de cette susceptibilité en fonction de la température, qui est d'autant plus grande que les diamètres de cristallites sont grands et que l'on se rapproche du graphite.

Par conséquent, compte tenu de l'interprétation de Ganguli et Krishnan pour le graphite, nous sommes naturellement amenés à penser que ces deux phénomènes sont liés à l'intervention progressive du magnétisme de Landau.



## L'anisotropie de Landau des noirs de carbone et du graphite.

On peut sommairement distinguer trois termes dont la somme constitue la susceptibilité magnétique des noirs de carbone et du graphite.

A. — *Le diamagnétisme orbital des électrons liés aux atomes.* — Ce diamagnétisme est sensiblement isotrope et nous pouvons l'assimiler à  $\chi_{II}$ . Il prend pour tous les noirs à peu près la même valeur que pour le benzène et le graphite, et ne dépend pas de la température.

B. — *L'anisotropie de « London » due aux électrons  $\pi$ .* — Cette contribution diamagnétique anisotrope n'intervient que dans la valeur de  $\chi_{I}$ . Elle a fait l'objet de nombreux calculs (2) (21) et déterminations expérimentales (cf. (19) par exemple). Dans les carbures aromatiques sa valeur par molécule est sensiblement proportionnelle au nombre de noyaux de la molécule, à raison de  $\Delta K \approx 60 \cdot 10^{-6}$  par noyau.

Si l'on généralise cette règle aux noirs de carbone, il faut tenir compte de ce que, dès que le nombre de noyaux devient grand, le nombre de carbones par noyau tend rapidement vers 2. Il en résulte que cette anisotropie, rapportée à l'atome de carbone, doit rester constante pour tous les noirs. Par conséquent l'anisotropie par gramme doit aussi être constante.

C. — *La susceptibilité anisotrope des électrons libres, ou « magnétisme de Landau ».* — Cette susceptibilité comprend un terme diamagnétique et un terme paramagnétique qui dépendent tous deux de la température. Nous supposons *a priori* que le terme paramagnétique est négligeable devant le terme diamagnétique. On verra plus loin que cette hypothèse est justifiée.

L'image que nous nous faisons du gaz d'électrons  $\pi$  du graphite et des noirs de carbone est celle d'un gaz pratiquement bidimensionnel, formé d'électrons libres de se déplacer seulement suivant les directions des plans graphitiques. Dans ces conditions, ainsi que nous le verrons plus loin, la susceptibilité de Landau correspond à la seule direction perpendiculaire aux plans graphitiques.

Le magnétisme des électrons libres n'intervenant pas dans la susceptibilité des carbures aromatiques, celle-ci ne provient que des contributions A et B. Par conséquent, d'après ce qui précède, la susceptibilité spécifique moyenne doit tendre vers une valeur sensiblement constante quand le nombre de noyaux accolés devient grand.

On vérifie sur la courbe de la figure 2 que la susceptibilité moyenne des carbures varie fort peu. Elle semble dépendre surtout de la forme

des molécules : comprise entre  $-0,7 \cdot 10^{-6}$  et  $-0,8 \cdot 10^{-6}$  pour les molécules allongées, elle atteint  $-0,96 \cdot 10^{-6}$  pour le coronène, dont la forme est quasi circulaire. Avec sa forme ovale, l'ovalène possède une susceptibilité intermédiaire entre ces extrêmes.

Ignorant la forme précise des cristallites des noirs de carbone (dans la mesure où cette expression a un sens), nous sommes donc amenés à penser que les contributions A et B de la susceptibilité des noirs doivent au total fournir une valeur de la susceptibilité spécifique moyenne comprise entre  $-0,7 \cdot 10^{-6}$  et  $-1 \cdot 10^{-6}$ .

Or nous constatons précisément que cette susceptibilité tend vers  $-0,85 \cdot 10^{-6}$  quand le diamètre  $L_a$  des cristallites devient inférieur à  $40 \text{ \AA}$ , c'est-à-dire justement quand cesse d'intervenir la contribution C du magnétisme de Landau, d'après l'hypothèse qui a été esquissée plus haut.

Cette hypothèse se trouve ainsi renforcée et nous obtenons en même temps le moyen de calculer la partie de la susceptibilité des noirs dont serait responsable le magnétisme des électrons libres.

Si nous désignons par  $\chi_{11}$  la contribution A (magnétisme orbital), par  $\Delta\chi_1$  l'anisotropie de London, et par  $\Delta\chi_2$  l'anisotropie de Landau, nous avons :

$$\chi_1 = \chi_{11} + \Delta\chi_1 + \Delta\chi_2$$

et :

$$\bar{\chi} = \frac{1}{3} [\chi_1 + 2\chi_{11}] = \chi_{11} + \frac{1}{3} [\Delta\chi_1 + \Delta\chi_2].$$

D'après ce qui précède, d'autre part :

$$\chi_{11} + \frac{1}{3} \Delta\chi_1 = -0,85 \cdot 10^{-6}$$

et par conséquent :

$$\Delta\chi_2 = 3(\bar{\chi} + 0,85 \cdot 10^{-6}).$$

Cette égalité nous permet de construire, pour chaque noir de carbone, à partir de nos données expérimentales, la courbe donnant, en fonction de la température, la variation de la contribution  $\Delta\chi_2$  que nous attribuons au magnétisme des électrons libres.

### Recherche d'un modèle de solide.

Nous ne considérerons plus, dans tout ce qui suit, que la contribution  $\Delta\chi_2$ , que nous désignerons désormais, pour plus de simplicité, par K.

Cette contribution constitue en effet de loin la partie la plus importante de la susceptibilité des noirs, et elle est seule responsable du comportement caractéristique de cette susceptibilité.

Nous nous proposons d'en donner une interprétation théorique fondée sur le magnétisme du gaz d'électrons libres. Nous allons maintenant voir qu'un tel gaz peut constituer un modèle acceptable pour représenter les électrons  $\pi$  du graphite et des noirs de carbone.

On sait que le réseau graphitique est constitué par des atomes de carbone reliés par des liaisons  $\sigma$ . Chaque carbone possède en outre un électron  $\pi$ . Dans les carbures aromatiques ces électrons  $\pi$  sont délocalisés, c'est-à-dire qu'ils sont mis en commun par tous les atomes de carbone de la molécule. En d'autres termes, ils sont mobiles à l'intérieur du squelette moléculaire. On a pu effectuer le calcul théorique de leurs niveaux d'énergie et rendre ainsi compte de l'anisotropie magnétique « de London » des carbures aromatiques.

Lorsque le nombre de noyaux accolés devient très grand, le nombre d'électrons  $\pi$  devient aussi extrêmement grand. Ils sont mobiles à l'intérieur d'un réseau cristallin dont les dimensions géométriques sont également grandes. L'ensemble des électrons  $\pi$  est alors équivalent à un gaz d'électrons dans une boîte.

Un tel gaz est justiciable de la statistique de Fermi-Dirac. L'étude thermodynamique de son comportement magnétique a été faite par Landau (1), qui a montré que ce gaz possède un diamagnétisme et un paramagnétisme très particuliers. Cette étude a été reprise et précisée par Stoner (22).

Il existe toutefois une différence considérable entre le gaz théorique d'électrons libres dans une boîte, et le gaz réel des électrons  $\pi$  du réseau graphitique. C'est que ce gaz réel est contenu à l'intérieur d'un réseau cristallin matériel. Les électrons du gaz idéal se déplacent dans une boîte dans laquelle le potentiel est nul en tout point, et aux limites de laquelle il devient brusquement infini. A l'intérieur du réseau cristallin matériel, le potentiel au contraire n'est pas nul, mais varie périodiquement.

C'est pour cette raison que nous avons à rechercher un modèle schématique de solide, contenant un gaz d'électrons, et que nous puissions considérer comme équivalent, du point de vue magnétique, aux solides réels que sont les noirs de carbone et le graphite.

**Structure des niveaux électroniques  $\pi$  du graphite.** — Le graphite contient par gramme  $5.10^{23}$  électrons  $\pi$  dont les niveaux d'énergie sont infiniment voisins les uns des autres, et constituent une bande (bande  $\pi$ ).

Coulson (23) a, en 1947, étudié la forme de cette bande, c'est-à-dire la répartition des niveaux qu'elle contient. Wallace (24) a, la même année, précisé cette forme, ainsi que l'allure des surfaces d'énergie constante au voisinage des limites de la première zone de Brillouin.

L'étude théorique de la bande fut reprise en 1950 par Barriol et

Metzger (25) à l'aide de la méthode des orbitales moléculaires, puis par Coulson et Taylor (26), avec une meilleure approximation que lors de la précédente publication, et enfin par Lomer (27) et Johnston (28) en 1955. Un certain nombre d'autres chercheurs ont, d'autre part, récemment tenté de préciser la répartition des niveaux à la partie supérieure de la bande (Carter et Krumhansl (29) en 1953, Mrozowski (30) en 1953, Hove (31) en 1955).

Les conclusions de ces divers travaux ne diffèrent que sur des points de détail; l'accord est général quant à l'allure d'ensemble de la bande.

En désignant, suivant la notation habituelle, par  $N(E)dE$  le nombre de niveaux dont l'énergie est comprise entre  $E$  et  $E + dE$  (pour l'unité de volume de la substance), la courbe donnant  $N(E)$  en fonction de  $E$  est celle de la figure 4a.

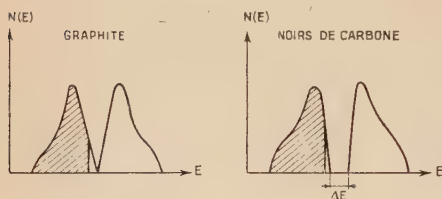


Fig. 4 a et 4 b.

La bande  $\pi$  (à gauche) est presque complètement remplie et est adjacente à une bande de conduction complètement vide, à la température du zéro absolu.

**Structure des niveaux des noirs de carbone.** — Mrozowski et ses collaborateurs ont procédé récemment à une étude très approfondie des graphites, coques, graphites polycristallins et systèmes aromatiques condensés. Ils se sont intéressés à la résistivité (32), à l'absorption infra-rouge (33), au pouvoir thermo-électrique (34) et à la conductivité thermique (35) de ces corps dont la structure cristalline est fort voisine de celle des noirs de carbone.

Ils ont abouti, quant à la structure des niveaux électroniques  $\pi$ , à certaines conclusions qui sont également valables pour les noirs de carbone.

Tout d'abord, il apparaît que pour ces derniers corps les deux bandes ne sont plus adjacentes, mais séparées par une énergie d'activation  $\Delta E$ , dont la valeur croît quand les dimensions des cristallites graphitiques élémentaires diminuent.  $\Delta E$  serait de l'ordre (32) de 0,2 à 0,3 eV pour les cristallites de 30 à 40 Å de diamètre et de 0,05 eV quand  $L_a$  atteint 1 000 Å. L'allure des courbes  $N(E) = f(E)$  est alors celle de la figure 4b.

De plus, la bande  $\pi$  n'est pas complètement remplie à 0° K. Il y a en effet (32) un défaut global d'électrons dans l'ensemble des bandes. Au zéro absolu la partie vide de la bande  $\pi$  représenterait 1/1 000 de la bande totale pour le graphite et les noirs fortement graphitisés et 1/100

pour les noirs à petits cristallites (30 Å). Un atome de carbone sur 1 000 ou sur 100 serait ainsi dépourvu d'électron  $\pi$  (fig. 4).

**Masse effective.** — Si l'on désigne par  $\vec{P} = \hbar \vec{k}$  le vecteur « impulsion » de l'électron, la « masse effective »  $m^*$  d'un électron occupant le niveau défini par le vecteur  $\vec{k}$  est donnée par l'égalité :

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2}$$

Cette masse effective est donc représentée par un tenseur du second ordre. Elle varie en sens inverse de la courbure de la surface  $E = f(\vec{k})$ . Dans le cas où le solide considéré est un cristal rapporté à ses axes principaux, le tenseur de la masse effective a tous ses éléments nuls, à l'exception des éléments diagonaux  $m_x$ ,  $m_y$ ,  $m_z$ .

**Le modèle de Ganguli et Krishnan.** — Ganguli et Krishnan ont interprété le comportement de la susceptibilité du graphite (3) en assimilant les électrons  $\pi$  à un gaz d'électrons complètement libres, à trois dimensions, à raison d'un électron par atome de carbone.

Pour tenir compte du fait que le gaz électronique est contenu par un réseau matériel où règne un potentiel périodique, ces auteurs ont simplement affecté les électrons d'une masse effective  $m^*$  différente de la masse réelle  $m$  de l'électron. Ceci constitue en fait une assez bonne approximation, qui permet de prendre en considération de façon simple le potentiel périodique.

Si  $m_x$ ,  $m_y$ ,  $m_z$  sont les valeurs que prend cette masse effective pour les trois directions principales du cristal, on pose :  $m_x = m/\alpha_x$ ,  $m_y = m/\alpha_y$  et  $m_z = m/\alpha_z$ , et la valeur de l'énergie de l'électron est donnée par :

$$E = \frac{1}{2m} (\alpha_x p_x^2 + \alpha_y p_y^2 + \alpha_z p_z^2) = \frac{\hbar^2}{2m} (\alpha_x k_x^2 + \alpha_y k_y^2 + \alpha_z k_z^2).$$

L'hypothèse des masses effectives revient donc à supposer que les surfaces d'énergie constante dans l'espace  $k_x$ ,  $k_y$ ,  $k_z$  ne sont pas des sphères, mais des ellipsoïdes.

Ganguli et Krishnan parviennent avec ces hypothèses à interpréter de façon très satisfaisante la variation de la susceptibilité magnétique du graphite en fonction de la température ; ils en déduisent les valeurs suivantes pour les masses effectives :

$$\begin{aligned} m_x &= m_y = m \\ m_z &= (190)^3 m \end{aligned}$$

l'axe  $z$  étant perpendiculaire aux plans graphitiques.



On voit que cette interprétation conduit finalement à l'image d'un gaz d'électrons complètement libres dans un plan (le plan graphitique) et pratiquement incapables de sortir de ce plan, puisque leur masse effective est énorme pour les déplacements hors de ce plan.

L'excellent accord obtenu entre les résultats expérimentaux et une théorie aussi simple est assez surprenant. En effet, le modèle de Ganguli et Krishnan est fort loin de la réalité. Il néglige complètement le fait que la densité des niveaux électroniques tombe pratiquement à zéro à la partie supérieure de la bande  $\pi$ .

A vrai dire les résultats numériques auxquels aboutissent ces auteurs sont difficilement acceptables. Mrozowski en a fait la critique (32) et a montré que les valeurs des masses effectives sont peu admissibles, et que le fait de considérer qu'il y a autant d'électrons libres que d'atomes de carbone conduit à une chaleur spécifique électronique beaucoup trop grande. De plus cette interprétation théorique ne peut rendre compte de l'absence du paramagnétisme de Landau ; celui-ci, d'après les calculs, et avec  $\alpha_x = \alpha_y = 1$ , devrait être trois fois supérieur au diamagnétisme, et, par conséquent, devrait le masquer totalement.

En fait, si  $\nu$  est le nombre d'électrons libres par atome de carbone, Ganguli et Krishnan obtiennent seulement l'égalité :  $\nu\alpha_x\alpha_y = 1$ , et en prenant  $\nu < 1$  on a  $\alpha_x = \alpha_y > 1$ , ce qui serait beaucoup plus satisfaisant et permettrait d'expliquer, comme on le verra plus loin, l'absence du paramagnétisme de Landau.

C'est ce qu'a fait Mrozowski, dans sa réinterprétation des résultats de Ganguli et Krishnan. Il pose (32)  $\nu = 10^{-3}$ , ce qui revient à considérer que ce sont les trous, ou, si l'on préfère, les électrons manquants, de la bande  $\pi$ , qui constituent le gaz d'électrons libres.

Toutes ces considérations nous ont permis de définir les caractéristiques du modèle de solide à l'aide duquel nous nous proposons de rendre compte du comportement magnétique des noirs de carbone, et du graphite par la même occasion.

**Modèle proposé pour les noirs de carbone.** — 1) Le modèle que nous utiliserons est un *modèle bidimensionnel plan*. Il est en effet fort vraisemblable que les électrons  $\pi$  du graphite ne peuvent pratiquement pas sortir du plan graphitique ; la grande valeur de  $\alpha_x\alpha_y/\alpha_z$  trouvée par Ganguli et Krishnan confirme ce fait. Si l'on considère le noir de carbone comme formé d'éléments circulaires de plans graphitiques, tous identiques, de diamètre  $L_a$ , il suffit en principe d'étudier le comportement magnétique du gaz électronique contenu dans un seul de ces éléments.

Il est cependant certain que dans la zone séparant deux cristallites, là où les bords des deux plans graphitiques sont en contact, les électrons peuvent passer de l'un à l'autre ; la conductivité non négligeable des noirs de carbone en est la preuve. Il est par conséquent nécessaire,

lorsqu'on raisonne sur un élément isolé de plan graphitique, de tenir compte de l'élargissement des niveaux électroniques résultant de l'interaction des cristallites. Nous verrons en effet au chapitre suivant que seul cet élargissement permet de justifier la validité de certaines des équations que nous utiliserons pour rendre compte des propriétés magnétiques des noirs.

2) Nous utiliserons *l'approximation de la masse effective* pour tenir compte du potentiel périodique régnant à l'intérieur du réseau plan cristallin. Ce réseau possède une symétrie ternaire, et, par conséquent, la masse effective (tenseur du second ordre) y est isotrope. Nous la désignerons par  $m^* \equiv m/\alpha$ .

3) *Le gaz de porteurs de charges que nous considérerons sera formé par les trous de la bande  $\pi$*  (cf. fig. 4). Cela revient à négliger les électrons thermiquement excités dans la bande de conduction. La contribution magnétique de ces électrons peut d'ailleurs être effectivement considérée comme négligeable comme on le verra plus loin, si leur masse effective est nettement supérieure à celle des trous.

La bande  $\pi$  étant presque complètement remplie, le gaz de porteurs de charges constitué par les trous peut être assimilé à un gaz dont les niveaux d'énergie forment une bande de largeur infinie, c'est-à-dire un gaz de porteurs complètement libres (à ceci près que leur masse effective est différente de  $m$ ).

Si notre modèle plan contient  $\mathcal{N}$  atomes de carbone et si  $\nu$  est le nombre de trous par atome de carbone dans la bande  $\pi$ , le nombre total des porteurs de charges est donc  $\nu\mathcal{N}$ . *Nous supposons en outre que ce nombre est constant, c'est-à-dire que  $\nu$  est indépendant de la température.* Cela revient encore une fois à négliger l'excitation thermique des électrons dans la bande de conduction, car cette excitation a pour conséquence l'augmentation de  $\nu$  avec la température. Malgré l'appréciable énergie d'activation  $\Delta E$  des noirs de carbone (cf. fig. 4b), cette simplification reste assez arbitraire, mais elle est nécessaire pour ne pas introduire dans nos calculs de complications inextricables. L'excellent accord que nous avons obtenu, comme on le verra, entre la théorie et l'expérience, nous permet de penser que finalement cette restriction a peu d'influence sur le résultat des calculs.

Enfin, nous admettons que *la masse effective  $m^*$  des trous est indépendante de la température*; ceci est raisonnable étant donné le très petit nombre des trous de la bande  $\pi$  et l'hypothèse précédente de la constance de  $\nu$ .

Nous allons donc, pour tenter de rendre compte théoriquement du comportement de la fraction  $K$  de l'anisotropie magnétique des noirs de carbone et du graphite, assimiler ces corps à un gaz plan de  $\nu\mathcal{N}$  porteurs de charges complètement libres, de masse effective  $m^* \equiv m/\alpha$ ,  $m^*$  et  $\nu$  étant indépendants de la température, mais ayant naturellement des valeurs différentes pour les divers noirs et pour le graphite et  $\nu$  étant bien inférieur à l'unité.

### Calcul de la susceptibilité magnétique d'un gaz d'électrons à deux dimensions (36).

**Généralités.** — Considérons un gaz de  $\mathcal{N}$  électrons, de masse effective  $m^*$ , occupant la surface plane  $S$ . Cette surface est supposée suffisamment grande pour que les niveaux d'énergie constituent une bande continue. Le problème du dénombrement de ces niveaux est classique.

Le nombre de niveaux d'énergie comprise entre  $E_i$  et  $E_i + dE_i$  est :

$$(III-1) \quad \gamma_i dE_i = \frac{2\pi m^* S dE_i}{h^2}.$$

En notant, comme d'habitude, par  $N(E_i)dE_i$ , ce nombre rapporté à l'unité de surface, il vient :

$$(III-1') \quad N(E_i) = \gamma_i / S = 2\pi m^* / h^2 = C^{le}.$$

Insistons encore sur le fait que cette formule n'est valable que si l'on peut considérer effectivement que les niveaux forment une bande quasi continue, c'est-à-dire si leur nombre est au moins de l'ordre de mille.

Chaque niveau peut être occupé par deux électrons de spins opposés, c'est-à-dire que son degré de dégénérescence  $g_i$  est égal à 2. A 0° K tous les niveaux les plus bas sont occupés, jusqu'à la valeur  $\varepsilon_0$  de l'énergie, que l'on appelle « niveau de Fermi ».

Le nombre d'électrons est alors donné par :

$$\mathcal{N} = \sum_{E_i=0}^{E_i=\varepsilon_0} g_i$$

égalité qui exprime que le nombre total d'électrons est égal au double du nombre de niveaux occupés à la température du zéro absolu, et cette sommation discontinue peut, étant données les hypothèses que nous avons faites, être remplacée par :

$$(III-2) \quad \mathcal{N} = \int_0^{\varepsilon_0} g_i \gamma_i dE_i = \frac{4\pi m^* S}{h^2} \int_0^{\varepsilon_0} dE_i = \frac{4\pi m^* S \varepsilon_0}{h^2}$$

ce qui donne la valeur du niveau de Fermi :

$$(III-3) \quad \varepsilon_0 = \frac{\mathcal{N} h^2}{4\pi m^* S}.$$

Le gaz que nous considérons est régi par la statistique de Fermi-Dirac. A la température  $T$ , le nombre  $dn_i$  d'électrons occupant les niveaux d'énergie compris entre  $E_i$  et  $E_i + dE_i$  est donné par la loi de distribution de Fermi-Dirac :

$$(III-4) \quad dn_i = \frac{g_i \gamma_i dE_i}{1 + e^{\frac{E_i - \zeta}{kT}}} = \frac{4\pi m^* S}{h^2} \frac{dE_i}{1 + e^{\frac{E_i - \zeta}{kT}}}$$

où :

$$(III-5) \quad \zeta = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, S, n_j}$$

est l'énergie libre électronique partielle.

Pour simplifier l'écriture nous poserons  $\eta = \zeta/kT$ . On détermine facilement  $\eta$  grâce à l'égalité :  $\eta T = \int dn_i$  qui peut s'écrire d'après (III-2) et (III-4) :

$$\frac{4\pi m^* S z_0}{h^2} = \int_0^\infty \frac{4\pi m^* S}{h^2} \frac{dE_i}{1 + e^{E_i/kT - \eta}}$$

ou encore :

$$(III-6) \quad \varepsilon_0 = \int_0^\infty \frac{dE_i}{1 + e^{E_i/kT - \eta}}$$

Or, il se trouve que cette expression est intégrable. Ceci est remarquable, car c'est dans le seul cas du gaz bidimensionnel que l'intégrale  $\int dn_i$  peut être calculée.

L'équation (III-6) devient alors :

$$(III-6') \quad \varepsilon_0 = kT \text{Log} (1 + e^\eta)$$

expression permettant d'obtenir  $\eta$  à toute température.

**Energie libre et moment magnétique.** — Le moment magnétique du gaz d'électrons libres à deux dimensions, de surface  $S$ , est donné par <sup>(1)</sup> :

$$(III-7) \quad \mathcal{M} = - \left( \frac{\partial F}{\partial H} \right)_{T, S}$$

$F$  étant l'énergie libre  $U - TS$ , et  $H$  étant le champ magnétique.

La thermodynamique donne la valeur de l'énergie libre, pour un gaz régi par la statistique de Fermi-Dirac :

$$(III-8) \quad F = \eta T kT \eta + \Omega$$

avec :

$$(III-9) \quad \Omega = -kT \sum_i g_i \text{Log} (1 + e^{\eta - E_i/kT}).$$

(1) Voir par exemple Stoner (22).

En l'absence de champ magnétique, l'énergie cinétique de l'électron libre n'étant pas quantifiée, on a une distribution quasi continue de niveaux, et la sommation discontinue :

$$\sum_i g_i \text{Log} (1 + e^{\eta - E_i/kT})$$

devient :

$$\int_0^\infty g_i \gamma_i \text{Log} (1 + e^{\eta - E_i/kT}) dE_i$$

de sorte que :

$$(III-10) \quad \Omega = -kT \frac{4\pi m^* S}{h^2} \int_0^\infty \text{Log} (1 + e^{\eta - E_i/kT}) dE_i.$$

On observe que, d'après (III-9) et (III-4) :

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \eta} = -kT \sum_i \frac{g_i}{1 + e^{E_i/kT - \eta}} = -kT \int_0^\infty \frac{g_i \gamma_i dE_i}{1 + e^{E_i/kT - \eta}} = -kT \int dn_i$$

et par conséquent :

$$(III-11) \quad \frac{\partial \Omega}{\partial \eta} = -\nu \mathfrak{N} kT.$$

**Calcul de la susceptibilité magnétique.** — Le calcul de la susceptibilité d'un gaz tridimensionnel d'électrons libres a été tout d'abord effectué par Landau (1). Stoner (22) a par la suite précisé certains points. Il a en particulier obtenu les premiers termes du développement des susceptibilités dia et paramagnétiques en fonction des puissances de  $H$ . Il a montré que, si l'on se contente du premier terme de ces développements, on peut calculer les susceptibilités para et diamagnétiques indépendamment l'une de l'autre : la susceptibilité résultante est la somme de ces deux susceptibilités partielles.

Nous allons suivre dans notre étude une méthode de calcul analogue à celle qu'a utilisée Stoner. Nous considérerons successivement et isolément le paramagnétisme et le diamagnétisme du gaz bidimensionnel.

Il faudra donc, pour calculer les expressions  $(\partial F/\partial H)_{T,s}$ , expliciter dans chaque cas l'énergie  $E_i$  en fonction du champ magnétique  $H$ .  $\Omega$  deviendra alors une fonction de  $\eta$  et de  $H$ , et nous aurons, d'après (III-8) :

$$\mathfrak{N} = -\nu \mathfrak{N} kT \frac{\partial \eta}{\partial H} - \frac{\partial \Omega}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial H} - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial H} \right)_{T,s}$$

et en tenant compte de l'égalité (III-11) :

$$(III-12) \quad \mathfrak{N} = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial H} \right)_{T,s}.$$



**Paramagnétisme.** — En présence de champ magnétique, l'énergie du mouvement orbital des électrons est modifiée. Elle devient, comme on le verra plus loin (III-14) :

$$E_n = (2n + 1)H\mu\alpha,$$

$\mu$  étant le magnéton de Bohr. C'est cette modification de l'énergie orbitale qui est à l'origine du diamagnétisme du gaz d'électrons.

Il faut en outre tenir compte du spin électronique. Celui-ci provoque une variation supplémentaire d'énergie, égale à  $\pm \mu H$ , qui est à l'origine du paramagnétisme du gaz d'électrons.

Si nous considérons, pour commencer, le seul effet paramagnétique, nous écrirons  $\Omega$  sous la forme :

$$\Omega = -kT \sum_i g_i \left[ \text{Log} \left( 1 + e^{\eta - \frac{E_i}{kT} - \frac{\mu H}{kT}} \right) + \text{Log} \left( 1 + e^{\eta - \frac{E_i}{kT} + \frac{\mu H}{kT}} \right) \right].$$

Mais la dégénérescence due au spin étant levée en présence de champ magnétique, nous avons  $g_i = 1$ .

De plus la sommation discontinue peut être remplacée par une intégration puisqu'on est en présence d'une distribution quasi continue de niveaux. De sorte que  $\Omega$  devient :

$$\Omega = - \frac{2\pi m^* S k T}{h^2} \int_0^\infty \left[ \text{Log} \left( 1 + e^{\eta - \frac{E_i + \mu H}{kT}} \right) + \text{Log} \left( 1 + e^{\eta - \frac{E_i - \mu H}{kT}} \right) \right] dE_i.$$

On peut alors calculer  $\mathfrak{M}$  : lorsque  $\mu H/kT$  est suffisamment petit, ce qui correspond aux cas usuels, il vient :

$$\mathfrak{M}_{\text{para}} = \frac{\nu \mathfrak{C}_0 \mu^2 H}{\varepsilon_0} \frac{1}{1 + e^{-\eta}}$$

et en tenant compte de (III-6') :

$$(III-13) \quad \mathfrak{M}_{\text{para}} = \frac{\nu \mathfrak{C}_0 \mu^2 H}{\varepsilon_0} (1 - e^{-\varepsilon_0/kT}).$$

**Diamagnétisme.** — Le calcul du diamagnétisme est plus compliqué, car la présence du champ magnétique modifie complètement la répartition des niveaux d'énergie du gaz d'électrons. La résolution de l'équation de Schrödinger pour l'électron soumis au champ magnétique  $H$  (perpendiculaire au plan du gaz électronique) donne les niveaux :

$$(III-14) \quad E_n = (2n + 1)H\mu^*.$$

Il importe de remarquer que nous aboutissons ici à une expression de l'énergie où figure un « magnéton de Bohr effectif » :

$$(III-15) \quad \mu^* = \mu a = eh/4\pi m^* c.$$

Cette énergie est en effet celle du mouvement orbital des électrons, et elle dépend donc de la masse effective.

Dans le calcul du paramagnétisme, au contraire, nous avons eu affaire à l'énergie  $\pm \mu H$  du spin dans le champ magnétique. Cette énergie est absolument indépendante de la masse effective, et son expression ne fait intervenir que le magnéton de Bohr réel.

Chacun des niveaux d'énergie donnés par l'égalité (III-14) est fortement dégénéré. Un calcul presque identique à celui qui a été développé par Landau (1) donne le degré de dégénérescence  $g_n = 2SeH/ch$ .

Nous voyons donc que la répartition des niveaux, qui est donnée en l'absence de champ magnétique par  $N(E) = 2\pi m^*/h^2 = \text{Cte}$  (bande quasi continue) est donnée en présence de champ par une série discontinue  $E = (2n + 1)H\mu^*$  où chaque niveau a le degré de dégénérescence  $g_n$ .

Nous pouvons maintenant évaluer l'énergie libre et écrire :

$$(III-16) \quad \Omega = -kT \frac{2SeH}{ch} \sum_{n=0}^{\infty} \text{Log} \left[ 1 + e^{\eta - (2n+1) \frac{H\mu^*}{kT}} \right]$$

en tenant compte du fait que le degré de dégénérescence est en réalité  $2g_n$  à cause des deux électrons de spins opposés que peut accepter chaque niveau.

Nous poserons :

$$\beta^* = \mu^* H/kT$$

et :

$$F_0(\eta) = \int_0^{\infty} \frac{dx}{1 + e^{x-\eta}} = \text{Log} (1 + e^{\eta}).$$

On a alors :

$$\Omega = -kT \frac{2SeH}{ch} \sum_{n=0}^{\infty} F_0[\eta - (2n+1)\beta^*].$$

Nous utiliserons la formule de sommation d'Euler :

$$\sum_{n=a}^{b-1} f(n + 1/2) = \int_a^b f(x) dx - \frac{1}{24} \left[ f'(x) - \frac{7}{240} f'''(x) \right] \Big|_a^b$$

qui permet d'effectuer le calcul de  $\Omega$ , puis de  $\mathfrak{M}_{\text{dia}}$ . En se limitant au premier terme du développement en fonction des puissances de  $H$ , il vient finalement :

$$(III-17) \quad \mathfrak{M}_{\text{dia}} = -\frac{1}{3} \frac{2Se\mu^{*2}H}{\varepsilon_0} F'_0(\eta)$$

ou encore d'après (III-6') :

$$(III-18) \quad \mathfrak{M}_{\text{dia}} = -\frac{1}{3} \frac{\nu \mathfrak{H} \mu^{*2} H}{\varepsilon_0} (1 - e^{-\varepsilon_0/kT})$$

expression analogue à la formule (III-13) qui donne le moment paramagnétique du gaz d'électrons.

Le moment magnétique total est donc donné par :

$$(III-19) \quad \mathfrak{M} = \frac{\nu \mathfrak{H} \mu^2 H}{\varepsilon_0} \left(1 - \frac{\alpha^2}{3}\right) (1 - e^{-\varepsilon_0/kT})$$

puisque  $\mu^* = \mu\alpha$ .

**Comparaison du paramagnétisme et du diamagnétisme.** — Le moment diamagnétique est, d'après nos hypothèses mêmes de calcul, perpendiculaire au plan du gaz, puisque nous avons supposé, en écrivant l'équation de Schrödinger, que le champ magnétique est perpendiculaire au plan  $Oxy$  du gaz électronique.

Si nous avons supposé ce champ parallèle au plan  $Oxy$ , nous aurions obtenu l'équation de Schrödinger habituelle :

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m^*}{h^2} E\psi = 0$$

ne contenant pas  $H$ , ce qui aurait indiqué une susceptibilité diamagnétique nulle.

Par conséquent le moment diamagnétique des électrons libres est anisotrope et dirigé suivant la normale au plan du gaz.

Il n'en est pas de même du moment paramagnétique, qui, lui, est isotrope.

Les formules (III-13) et (III-18) nous permettent facilement de comparer ces deux moments. Il vient :

$$(III-20) \quad \frac{\mathfrak{M}_{\text{para}}}{\mathfrak{M}_{\text{dia}}} = -3 \left(\frac{\mu}{\mu^*}\right)^2 = -\frac{3}{\alpha^2}.$$

On voit que pour des électrons sans support matériel, dont la masse effective est égale à la masse réelle ( $\alpha = 1$ ), le paramagnétisme est en valeur absolue trois fois plus grand que le diamagnétisme.

Si au contraire le gaz d'électrons appartient à un solide, la masse effective peut être notablement inférieure à la masse réelle ( $\alpha \gg 1$ ) et le paramagnétisme peut être beaucoup plus petit que le diamagnétisme. Si en particulier la masse effective est inférieure au dixième de la masse réelle ( $\alpha > 10$ ) on pourra négliger totalement le paramagnétisme.

Nous verrons que tel est précisément le cas pour le graphite et les noirs de carbone.

Il reste à calculer les susceptibilités du gaz bidimensionnel d'électrons : ce sont des susceptibilités par unité de surface :

$$(III-21) \quad \left\{ \begin{array}{l} K_{\text{para}} = \frac{\partial \mathcal{N}_{\text{para}}}{\partial S} = \frac{\nu \mathcal{N} u^2}{\varepsilon_0 S} (1 - e^{-\varepsilon_0/kT}) \\ K_{\text{dia}} = \frac{\partial \mathcal{N}_{\text{dia}}}{\partial S} = -\frac{1}{3} \frac{\nu \mathcal{N} \mu^2 \alpha^2}{\varepsilon_0 S} (1 - e^{-\varepsilon_0/kT}). \end{array} \right.$$

Si nous désignons par  $T_0 = \varepsilon_0/k$  la température de dégénérescence du gaz, il vient :

$$(III-22) \quad \left\{ \begin{array}{l} K_{\text{para}} = \frac{\nu \mathcal{N} u^2}{\varepsilon_0 S} (1 - e^{-T_0/T}) \\ K_{\text{dia}} = -\frac{\nu \mathcal{N} \mu^2 \alpha^2}{3\varepsilon_0 S} (1 - e^{-T_0/T}). \end{array} \right.$$

#### CHAPITRE IV

#### Application au graphite et aux noirs de carbone des résultats relatifs au gaz bidimensionnel d'électrons.

Nous avons indiqué au début du précédent chapitre que l'on pouvait penser que la plus grande partie de la susceptibilité magnétique du graphite et des noirs de carbone est due au diamagnétisme de Landau des électrons libres.

Nous avons montré que cette contribution anisotrope  $K$  pouvait être calculée à partir des valeurs expérimentales de la susceptibilité moyenne.

Cela nous a permis de déterminer, pour le graphite et pour divers noirs de carbone la variation de  $K$  en fonction de la température.

Nous avons ensuite défini un modèle théorique de solide auquel nous assimilons le graphite et les noirs de carbone. Ce modèle est caractérisé par un gaz plan d'électrons  $\pi$  dont nous avons calculé la susceptibilité paramagnétique et l'anisotropie diamagnétique.

Il nous reste à comparer les courbes représentant la variation thermique de ces susceptibilités théoriques avec les courbes expérimentales relatives au comportement de  $K$ .

**Comparaison des courbes théoriques et expérimentales.** — Nous admettons *a priori* que la susceptibilité paramagnétique est négligeable devant l'anisotropie diamagnétique, c'est-à-dire, d'après la formule (III-20), que  $\alpha$  est nettement supérieur à 10. Nous verrons que cette hypothèse se trouvera justifiée *a posteriori* par les valeurs que nous trouverons pour la masse effective des électrons.

A  $0^\circ \text{ K}$ , on a  $T = 0$ , et l'égalité (III-22) nous donne la valeur  $K_0$  de l'anisotropie diamagnétique (nous désignerons désormais celle-ci par  $K$ ) :

$$(IV-1) \quad K_0 = - \frac{\nu \mathcal{H}_0 u^2 \alpha^2}{3 \varepsilon_0 S}$$

de sorte que l'on peut écrire (III-22) sous la forme :

$$(IV-2) \quad K/K_0 = 1 - \exp. (-T_0/T).$$

L'équation (IV-2) permet d'éliminer les inconnues  $\nu$  et  $\alpha$  de la représentation de  $K$  en fonction de  $T$ . En d'autres termes, si nous admettons que les électrons  $\pi$  du graphite et des noirs de carbone sont assimilables à notre modèle schématique théorique, les courbes expérimentales  $K=f(T)$  seront toutes représentées par la même équation :

$$y = 1 - e^{-x}.$$

Il suffira pour cela d'utiliser des coordonnées réduites  $x = T_0/T$  et  $y = K/K_0$ .

Nous allons donc chercher des valeurs de  $K_0$  et  $T_0$  telles que toutes les courbes expérimentales soient représentées par cette unique équation. Ces valeurs de  $K_0$  et  $T_0$  devront seules dépendre de la nature du corps.

La valeur de  $K_0$  est presque immédiatement donnée par la courbe  $K=f(1/T)$  relative à chaque noir, puisque c'est l'ordonnée de l'asymptote de cette courbe pour  $T \rightarrow 0$ . Pour trouver la valeur de  $T_0$  il faut procéder par tâtonnements.

On construit la courbe expérimentale  $\log (K_0 - K) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ . Les points doivent venir se placer à peu près sur une droite, dont la pente permet de calculer une assez bonne valeur approchée de  $T_0$ .

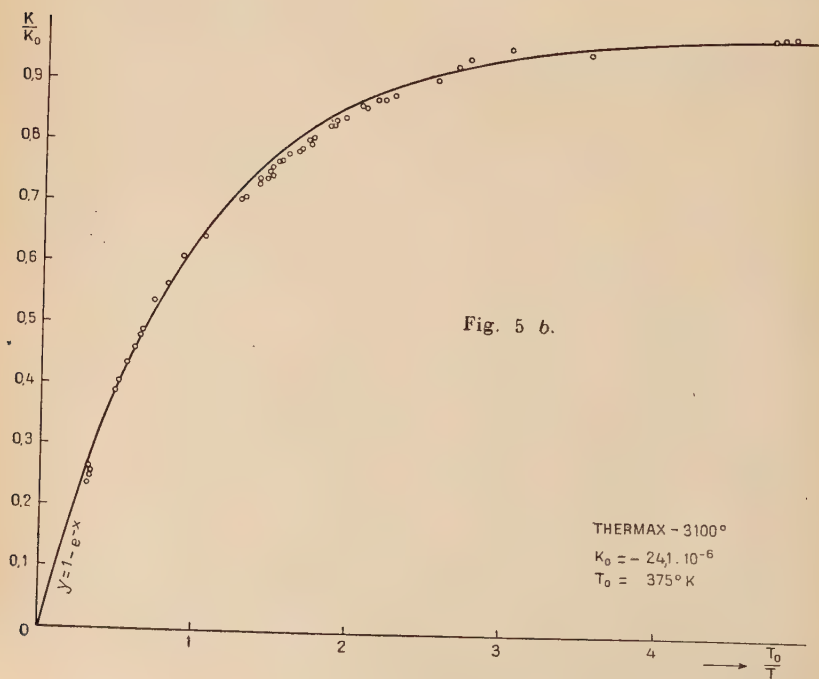
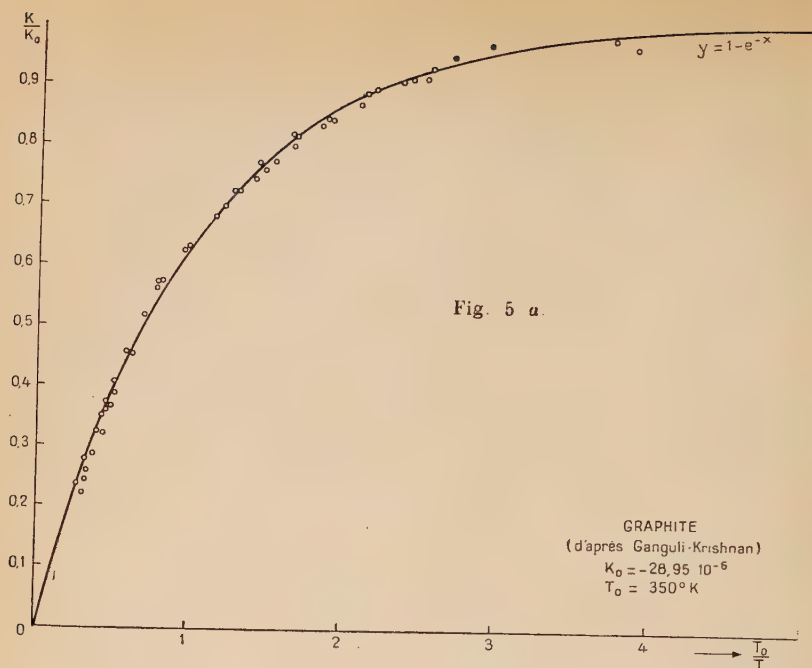
En partant des valeurs de  $K$  déduites de nos mesures (relatives aux divers noirs de carbone) et de la mesure de Ganguli et Krishnan (3) (relative au graphite), nous avons choisi les valeurs de  $K_0$  et  $T_0$  réunies (36) dans le tableau II.

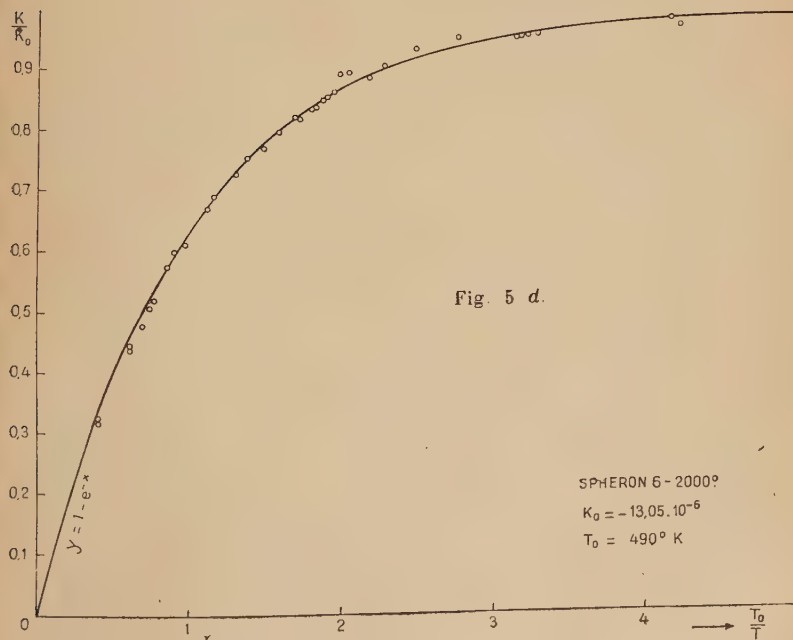
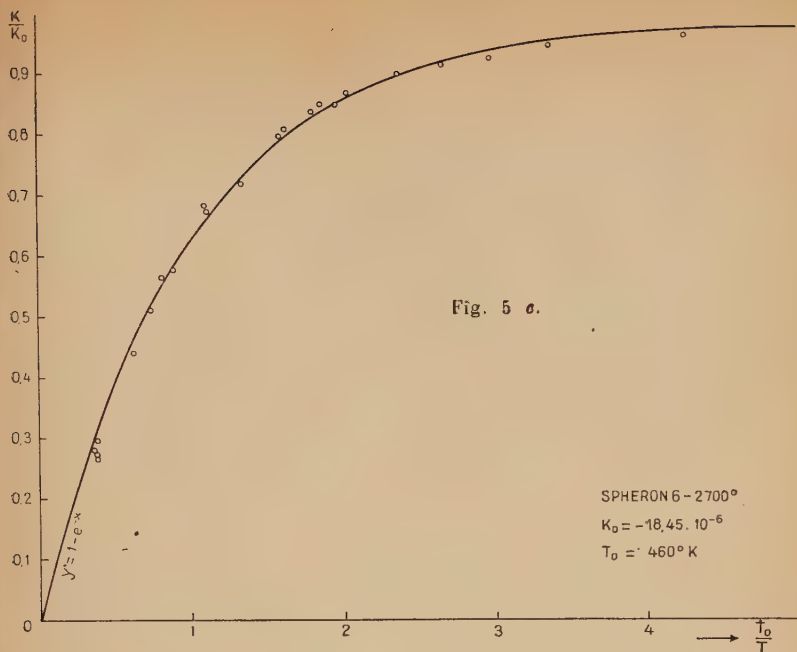
Ces valeurs ont été utilisées pour porter, sur les figures (5a, b, c, d, e) les points de coordonnées  $x = T_0/T$  et  $y = K/K_0$ . Sur chaque figure a été également dessinée la courbe  $y = 1 - e^{-x}$ .

L'erreur relative commise sur la détermination de  $K = 3(\bar{\chi} + 0,85 \cdot 10^{-6})$  est toujours supérieure à celle commise sur la mesure de  $\bar{\chi}$ . Elle est évidemment d'autant plus faible que  $K$ , c'est-à-dire aussi  $\bar{\chi}$ , est grand en valeur absolue. Pour Sphéron 6 traité à  $1500^\circ \text{ C}$ ,  $K$  est connu avec trop peu de précision pour que l'on puisse tirer une conclusion quelconque de la comparaison entre la courbe théorique et les points expérimentaux.

Pour les autres corps on voit que les points expérimentaux se placent sur la courbe de façon très satisfaisante.







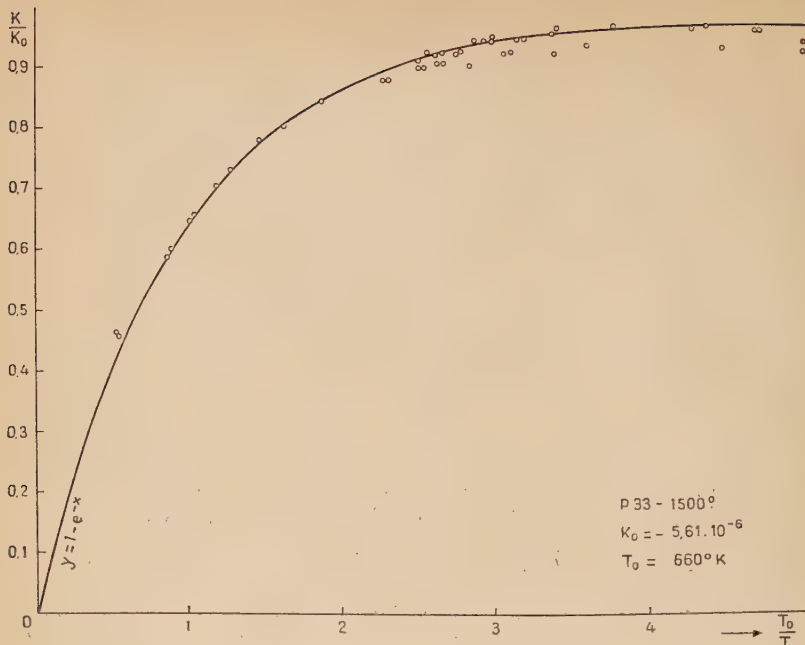


Fig. 5 e.

**Calcul des valeurs de  $\nu$  et  $\alpha$ .** — Il reste à voir si les valeurs ainsi obtenues pour  $K_0$  et  $T_0$  sont admissibles, c'est-à-dire si elles conduisent à des valeurs acceptables de  $\nu$  et  $m^*$ .

L'équation (III-3) nous donne :

$$(IV-3) \quad \nu\alpha = \frac{4\pi m S k T_0}{3\mathcal{T} h^2}$$

et nous tirons de (IV-1) :

$$(IV-4) \quad \nu\alpha^2 = - \frac{3 S k T_0 K_0}{3\mathcal{T} \mu^2}.$$

Toutes les quantités figurant dans ces deux égalités sont calculables, à l'exception de  $\nu$  et  $\alpha$ .

Mais les susceptibilités  $K_0$  sont des susceptibilités spécifiques. Pour les introduire dans les formules il faut les convertir en susceptibilités par unité de surface de plan graphitique. Ceci est facile, puisque nous connaissons les dimensions du réseau graphitique.

On a ainsi obtenu (36), pour  $\nu$  et  $\alpha$ , les valeurs qui sont réunies dans le tableau II.

TABLEAU II

$L_a$ (Å)	Noir	$T_0$ (°K)	$K_0$ (par gramme)	$\nu$	$\alpha = m/m^*$
$\infty$	Graphite.	350	$-28,95 \cdot 10^{-6}$	$1,672 \cdot 10^{-5}$	296
200-250	Thermax (3 100°).	375	$-24,1 \cdot 10^{-6}$	$1,44 \cdot 10^{-5}$	246
82	Sphéron 6 (2 700°).	460	$-18,45 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	188
75	Sphéron 6 (2 000°).	490	$-13,95 \cdot 10^{-6}$	$3,47 \cdot 10^{-5}$	133
62	P 33 (1 500°).	660	$-5,61 \cdot 10^{-6}$	$1,09 \cdot 10^{-4}$	57

**Discussion générale des résultats.** — L'examen de ces résultats numériques doit nous permettre tout d'abord de vérifier le bien-fondé de certaines des hypothèses que nous avons introduites au début de ce chapitre.

**ABSENCE DE PARAMAGNÉTISME.** — On constate que la valeur de  $\alpha$  est toujours assez grande pour que le paramagnétisme des électrons libres soit tout à fait négligeable par rapport à leur diamagnétisme, ce qui légitime l'hypothèse faite plus haut.

**INTERACTION DES CRISTALLITES.** — On constate aussi qu'il est impossible de considérer comme isolé le cristallite élémentaire contenant notre gaz de porteurs de charges. Les dimensions des cristallites sont en effet beaucoup trop petites, et la masse effective des porteurs beaucoup trop faible pour que les formules telles que (III-1), (III-1'), (III-4), (III-6), (III-6') et (III-10) puissent être utilisées dans le cas d'un cristallite élémentaire isolé : les niveaux d'énergie du gaz électronique seraient trop fortement discontinus.

Dans la mesure où l'excellent accord que nous avons obtenu entre les résultats expérimentaux et notre équation théorique implique la validité des formules telles que (III-1) et (III-1'), il est donc nécessaire d'admettre que, par suite de l'interaction entre cristallites, une résonance se produit entre les niveaux correspondants de tous les cristallites et chacun de ces niveaux se trouve élargi en une petite bande. Toutes ces bandes constituent un ensemble quasi continu où l'application des formules telles que (III-1) et (III-1') est légitime.

La probabilité de présence de l'électron, tout en restant très grande à l'intérieur d'un cristallite donné, cesse d'être nulle à l'extérieur. La barrière de potentiel qui sépare un cristallite de ses voisins doit donc être relativement perméable aux électrons. Il faut bien d'ailleurs qu'il en soit ainsi, puisque la conductivité des noirs de carbone est loin d'être négligeable. Nous avons mentionné cette nécessité lorsque nous avons élaboré notre modèle.

Mais il est impossible d'affirmer que les résultats magnétiques

impliquent nécessairement le passage des électrons d'un cristallite à l'autre et l'interaction des cristallites. Il se peut, en effet, qu'un calcul théorique, fondé sur l'imperméabilité des barrières de potentiel limitant les cristallites (et tenant compte par conséquent du caractère fortement discontinu des niveaux d'énergie du gaz), aboutisse à une équation théorique voisine de celle que nous avons obtenue, et en aussi bon accord avec l'expérience.

Un tel calcul serait beaucoup plus complexe que celui que nous avons effectué, et l'on ne saurait préjuger de ses résultats.

Notons que, malgré cette intercommunication des électrons, le diamètre  $L_a$  des cristallites joue un rôle essentiel, puisque c'est lui qui détermine les valeurs de  $\nu$  et de  $\alpha$ .

DISCUSSION DES VALEURS DE  $\nu$  ET DE  $\alpha$ . — Dans notre modèle  $\nu\pi$  est le nombre total des trous de la bande  $\pi$  et  $\nu$  représente donc la fraction non remplie de la bande  $\pi$ .

Mrozowski explique ce déficit électronique (32) par la capture des électrons dans les trappes créées par l'élimination des gaz au cours de la graphitisation. Ces gaz proviennent essentiellement des zones séparant les cristallites. Les atomes inorganisés de ces zones constituent une partie du noir qui est numériquement d'autant plus importante que  $L_a$  est petit. On doit donc s'attendre à ce que  $\nu$  croisse quand  $L_a$  diminue. C'est ce qu'indique Mrozowski (32), et ce qui apparaît à l'examen de nos résultats ; la bande  $\pi$  est d'autant plus remplie que le degré de graphitisation est grand.

On observe d'autre part que la masse effective croît régulièrement quand diminue le diamètre des cristallites. Ceci est tout à fait normal si l'on considère que, schématiquement, la masse effective est d'autant plus faible que les électrons sont plus libres, et que le degré de liberté augmente avec  $L_a$ .

De façon plus rigoureuse, la masse effective varie par définition en sens inverse de la courbure de la surface d'énergie  $E = f(\vec{k})$ . Dans le cas particulier que nous considérons, nous avons affaire essentiellement aux trous de la bande  $\pi$ , et leur masse effective est inversement proportionnelle à la courbure de la surface d'énergie au voisinage du niveau de Fermi. Il est donc parfaitement satisfaisant de voir que, d'après nos résultats, cette courbure augmente avec le degré de graphitisation, c'est-à-dire avec le degré de remplissage de la bande  $\pi$ . La surface  $E = f(\vec{k})$  doit en effet être d'autant plus courbe qu'on se trouve proche de la limite de la zone de Brillouin.

Il est intéressant de comparer maintenant ces valeurs de  $\nu$  et  $\alpha$ , que nous venons de déterminer, avec celles qui ont été calculées ou évaluées par d'autres auteurs.

A partir de son étude théorique du graphite, Wallace (24) a calculé



les valeurs de  $\nu$  correspondant au modèle bidimensionnel et au modèle tridimensionnel. Il obtient à température ordinaire  $\nu = 2,3 \cdot 10^{-4}$  pour le premier, et  $\nu = 2,25 \cdot 10^{-3}$  pour le second. Il trouve de plus  $\alpha = 18$  pour le modèle plan. Il convient de remarquer que ces résultats ne proviennent pas d'un calcul purement théorique, puisque Wallace utilise, pour certaines intégrales, des valeurs estimées dues à Coulson.

Cependant les conclusions de Wallace ne sont pas comparables aux nôtres. Wallace utilise en effet un modèle où n'existe pas de déficit d'électrons ; au zéro absolu, la bande  $\pi$  est supposée entièrement remplie et la bande de conduction totalement vide. Les valeurs de  $\nu$  et  $\alpha$  sont relatives aux électrons thermiquement excités. Il semble bien actuellement que sur ce point le modèle de Wallace ne représente pas le graphite de façon correcte.

Les autres déterminations de  $\nu$  et  $\alpha$  dont nous ayons connaissance sont de nature purement expérimentale.

A partir des mesures de résistivité, Mrozowski (32) estime que la proportion de trous par atome de carbone est de l'ordre de  $10^{-3}$  (pour le graphite) à  $10^{-2}$  (pour les corps peu graphitisés), avec des masses effectives qui sont respectivement  $m/30$  et  $m/3$  environ.

Kinchin (37) a étudié la variation thermique de l'effet Hall du graphite. Il admet, comme Mrozowski et nous-mêmes, que la bande  $\pi$  n'est entièrement remplie que pour le graphite possédant un réseau cristallin parfait. Dans le cas d'un carbone très fortement graphitisé ( $L_a = 2000 \text{ \AA}$ ), il trouve une valeur de  $\nu$  de l'ordre de  $6 \cdot 10^{-5}$  à température ordinaire.

Enfin, Shoenberg (38), interprétant ses mesures relatives à l'effet de Haas-Van Alphen du graphite, donne des nombres compris entre  $10^{-5}$  et  $7 \cdot 10^{-5}$  pour  $\nu$ , et entre 14 et 28 pour  $\alpha$ . Ces résultats sont confirmés par une étude analogue de Berlincourt et Steele (39). Toutefois, note Shoenberg, les niveaux électroniques principalement responsables de l'effet de Haas-Van Alphen ne sont pas les mêmes que ceux d'où provient la partie de la susceptibilité indépendante du champ magnétique. De sorte que les valeurs de  $\nu$  et  $\alpha$  déterminées par Shoenberg ne sont pas nécessairement comparables aux nôtres.

L'examen de ces divers résultats fait apparaître un assez bon accord général sur le nombre de porteurs de charges. Les valeurs de  $\nu$  obtenues à partir des études expérimentales concordent sensiblement, quant à l'ordre de grandeur, avec nos propres valeurs. Ceci est même vrai en ce qui concerne les résultats de Mrozowski, car ses procédés d'évaluation de  $\nu$  et  $\alpha$  sont assez approximatifs. Nous trouvons, en particulier, comme lui, que  $\nu$  et  $m^*$  varient à peu près dans le rapport de 10 à 1 quand le diamètre des cristallites augmente de  $40 \text{ \AA}$  à l'infini.

L'accord est moins bon pour la masse effective ; nous avons obtenu des valeurs notablement plus petites que celles déterminées pour le

graphite par Wallace et Shoenberg. Cependant, nous avons indiqué plus haut que la comparaison entre nos résultats et ceux de ces auteurs n'a pas une signification très claire.

Nous avons donc montré, en résumé :

1° que l'on pouvait attribuer une grande partie  $K$  de la susceptibilité du graphite et des noirs de carbone au magnétisme des porteurs de charges libres ;

2° qu'en schématisant la structure des niveaux électroniques  $\pi$  de ces corps, on peut définir un modèle de gaz d'électrons libres à deux dimensions ;

3° nous avons montré de plus, par un calcul analogue à celui utilisé par Stoner pour le gaz tridimensionnel (22), que les susceptibilités para et diamagnétique de notre modèle à deux dimensions pouvaient se mettre sous forme particulièrement simple, grâce à l'intégrabilité de l'expression  $\int d\eta$  ;

4° nous avons vérifié que le comportement de ces susceptibilités théoriques est en très bon accord avec le comportement expérimental de  $K$ , à la condition de choisir des valeurs convenables de  $T_0$  et  $K_0$  ;

5° nous nous sommes assurés que ces valeurs de  $K_0$  et  $T_0$  conduisent à des valeurs du nombre et de la masse effective des trous de la bande  $\pi$  qui sont conformes à ce que nous savons actuellement des électrons  $\pi$  du graphite et des noirs de carbone ;

6° ce faisant nous avons mis en évidence une intéressante propriété, caractéristique du gaz d'électrons libres isotrope ; en ce qui concerne la susceptibilité magnétique, la seule comparaison entre la théorie et l'expérience suffit pour déterminer à la fois  $\nu$  et  $m^*$ .

C'est sur ce dernier point que nous insisterons pour terminer : l'étude expérimentale de la variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température nous a permis de calculer le nombre et la masse effective des porteurs de charges dans une série de solides. Un tel procédé peut s'étendre à d'autres corps. Il suffit que la susceptibilité de ces solides comporte un terme suffisamment grand dû aux électrons libres, c'est-à-dire que  $K_0$  ou  $\nu\alpha^2$  soit grand. On dispose ainsi d'une méthode de mesure assez précise des très faibles masses effectives.

C'est l'essai d'extension de cette méthode au cas de l'antimoniure d'indium qui fera l'objet du chapitre suivant.

## CHAPITRE V

## Susceptibilité magnétique de l'antimoniure d'indium.

L'antimoniure d'indium ( $\text{InSb}$ ) est un semi-conducteur, connu depuis quelques années, que l'on prépare par action directe des deux constituants l'un sur l'autre. Il se présente sous la forme d'un solide gris, à l'aspect métallique, dur mais très cassant. L'antimoine et l'indium encadrent l'étain dans la classification périodique, et l'antimoniure d'indium possède la structure cristalline de l'étain gris, c'est-à-dire le réseau du diamant, avec le même nombre total d'électrons que l'étain gris. Ce nombre théorique d'électrons est juste suffisant pour remplir exactement la bande de valence.

Les mesures électriques (40) donnent, pour l'énergie d'activation, une valeur de l'ordre de 0.2 eV, ce qui fait de  $\text{InSb}$  un semi-conducteur intrinsèque.

Bien entendu, pour un cristal réel, le nombre d'électrons est, soit légèrement supérieur, soit légèrement inférieur au nombre théorique, de sorte que le cristal présente une semi-conductivité de type N ou de type P respectivement.

On peut donc considérer, lorsqu'on a affaire à un cristal réel d'antimoniure d'indium, que l'on se trouve en présence d'un gaz de Fermi-Dirac de porteurs de charges libres. Le cristal ayant la symétrie cubique, ce gaz est, en première approximation, isotrope.

A température suffisamment basse pour que l'activation thermique des porteurs de charges soit négligeable, le nombre de porteurs libres par unité de volume est constant. Pour un cristal de type N on est en présence d'un gaz d'électrons; pour un cristal de type P il s'agit d'un gaz de trous.

D'autre part, les mesures de conductivité et d'effet Hall (40) (41), de pouvoir thermo-électrique (42), et de résonance cyclotronique (43) conduisent à des valeurs très faibles de la masse effective des trous, et surtout des électrons,

On pouvait donc s'attendre à ce qu'une fraction appréciable du magnétisme de l'antimoniure d'indium soit attribuable aux électrons ou aux trous en excès, et puisse être interprétée à l'aide de la théorie du magnétisme du gaz de porteurs de charges libres. Il y avait là, en somme, pour cette théorie, un champ d'application aussi favorable, dans le cadre d'un modèle tridimensionnel, que l'est le graphite pour un modèle bidimensionnel.

Nous avons donc entrepris la mesure, par voie magnétique, de la

masse effective des électrons et des trous sur divers échantillons de InSb. Ces échantillons avaient été préparés et étudiés au Laboratoire de Physique des Solides de l'Ecole Normale Supérieure, qui nous les a très aimablement prêtés. Le nombre et le type des impuretés (c'est-à-dire aussi des porteurs de charges libres à basse température) étaient connus pour chaque échantillon.

Alors que ce travail était en cours, les résultats d'une étude analogue, effectuée par Stevens et Crawford, furent publiés (44). Cette étude portait surtout sur le comportement magnétique de cristaux de type N, et seule la masse effective des électrons libres avait pu être déterminée. Nous avons donc orienté notre propre travail de façon à obtenir la masse effective des trous.

**Mesure des susceptibilités.** — Le cristal cubique d'antimoniure d'indium ne présente pas d'anisotropie magnétique. Toutes nos mesures sont donc des mesures de susceptibilité moyenne.

Avant toute mesure, les échantillons étaient au préalable nettoyés superficiellement par un décapage de quelques secondes dans un mélange à parties égales d'acides nitrique et fluorhydrique, puis lavés à l'eau distillée et séchés.

Les mesures de susceptibilité à température ordinaire ont été effectuées, sur des échantillons grossièrement broyés, à l'aide de la balance de Weiss-Foëx-Forrer (voir chapitres I et II).

Les mesures à basse température (de 80° K à 293° K) ont été effectuées à l'aide du même dispositif général qui a été décrit au chapitre II. Le morceau de InSb étudié, pesant de 2 à 4 g, était suspendu directement à l'extrémité du fléau de la balance magnétique, en excluant tout récipient. Ceci permettait d'améliorer la précision de la mesure en supprimant la correction due à la coupelle.

Les mesures à haute température ont été effectuées à l'aide de la balance de Weiss et de son four, tels qu'ils ont été décrits au chapitre II. Mais, pour améliorer la précision, nous avons supprimé la coupelle, et fixé directement le morceau de InSb sur le bras en quartz de la balance.

Nous avons pu ainsi obtenir les valeurs de la susceptibilité de 80° K à 700° K, mesurées relativement à la susceptibilité à température ordinaire, avec une précision de l'ordre de 0,2 p. 100.

Les échantillons d'antimoniure d'indium étudiés ont été les suivants :

Echantillon B (type P) contenant  $7 \cdot 10^{16}$  trous par centimètre cube.

Echantillon D (type N) contenant un peu plus de  $10^{17}$  électrons par centimètre cube.

Echantillon F (type P) contenant  $10^{19}$  trous par centimètre cube.

Nous avons obtenu les courbes donnant la variation de la susceptibilité magnétique de ces spécimens, entre 80° K et 700° K, en fonction de la température.

**Susceptibilité des porteurs de charges libres dans l'antimoniure d'indium.** — La susceptibilité magnétique  $\chi$  de l'antimoniure d'indium peut se décomposer en trois termes (tous isotropes) :

- la susceptibilité  $\chi^0$  des électrons liés aux atomes d'antimoine et d'indium,
- la susceptibilité  $\chi^1$  des électrons liés aux atomes d'impuretés,
- la susceptibilité  $\chi^L$  des porteurs de charges libres.

Les termes  $\chi^0$  et  $\chi^1$  sont en principe indépendants de la température.  $\chi^1$  peut très bien n'être pas négligeable en raison des grandes dimensions prises par les orbites des électrons liés aux atomes d'impuretés dans un cristal.

On constate que les courbes  $|\chi| = f(T)$  ont la propriété commune de présenter un maximum vers 600° K. Cette propriété apparaît également sur les courbes obtenues par Stevens et Crawford (44).

Il est d'autre part certain que, étant donnée la faible valeur de l'énergie d'activation dans InSb, le nombre de porteurs de charges libres doit être pratiquement le même pour tous les échantillons vers 600° K et au-dessus. L'excitation thermique fait en effet apparaître un nombre  $N$  d'électrons dans la bande de conduction et un nombre égal de trous dans la bande de valence ; et ce nombre  $N$  (de l'ordre de  $10^{18}$  à  $10^{19}$  par centimètre cube) est si grand que le nombre  $n$  de trous ou d'électrons préexistants est négligeable devant lui (sauf peut-être dans le cas de l'échantillon F).

Vers 600° K et au-dessus on doit donc avoir les mêmes valeurs de  $\chi^0$  et  $\chi^L$  pour tous les échantillons.

Il suffit donc, afin d'éliminer l'influence du terme  $\chi^1$ , de faire coïncider arbitrairement les maxima des diverses courbes, par une translation adéquate des ordonnées.

Nous avons obtenu de cette manière les courbes donnant, en fonction de la température, la variation de  $\chi^0 + \chi^L$ .

Stevens et Crawford avaient, de leur côté, procédé de même. Nous avons joint leurs courbes aux nôtres en choisissant arbitrairement pour tous les maxima l'ordonnée :

$$\chi = -0,300 \cdot 10^{-6} \text{ cgs,}$$

valeur sensiblement égale à la moyenne des ordonnées des maxima expérimentaux.

La figure 6 réunit les six courbes représentatives de  $\chi^0 + \chi^L = f(1/T)$  ainsi obtenues.



Les échantillons étudiés par Stevens et Crawford sont :

- $N_1$  (type N) contenant  $1,6 \cdot 10^{16}$  électrons par centimètre cube,
- $N_2$  (type N) contenant  $4,10^{14}$  électrons par centimètre cube,
- $P_1$  (type P) contenant  $1,1 \cdot 10^{16}$  trous par centimètre cube.

Comme  $\chi^0$  est en principe indépendant de la température, ces courbes  $\chi^0 + \chi^L = f(1/T)$  représentent, à une translation près des ordonnées, la variation de  $\chi^L$  en fonction de l'inverse de la température.

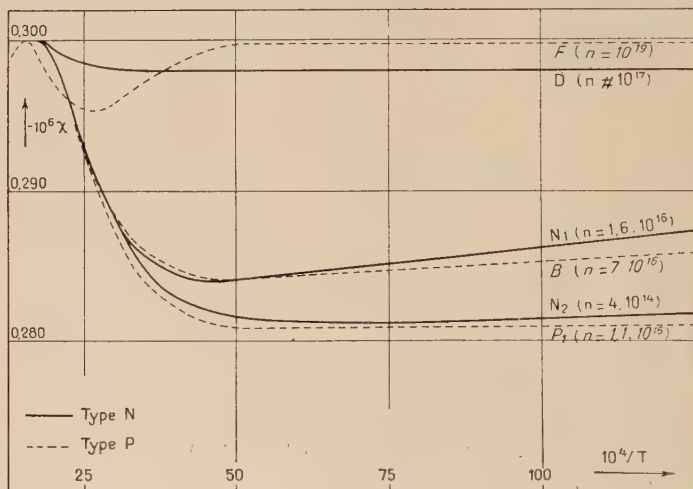


Fig. 6.

Nous commencerons par examiner la partie descendante des courbes de la figure 6. Elle correspond à des températures supérieures à  $200^\circ \text{K}$ , domaine de température où il n'est pas possible de considérer le nombre de porteurs de charges libres comme constant. La semi-conductivité intrinsèque de InSb joue en effet ici un rôle considérable, et, à partir de  $200^\circ\text{--}300^\circ \text{K}$ , un nombre croissant d'électrons passe, par excitation thermique, de la bande de valence à la bande de conduction.

La susceptibilité magnétique des porteurs de charges libres est alors donnée par une relation du type (44) :

$$(\text{V-1}) \quad \chi^L = AT^{1/2} \exp. (-\Delta E/2kT),$$

A étant un facteur constant, indépendant de la température.

Il est donc clair que si l'on porte  $\text{Log} (T^{-1/2} \chi^L)$  en fonction de  $1/T$  on doit obtenir une droite de pente  $-\Delta E/2k$ . Stevens et Crawford ont effectué cette opération sur les données expérimentales relatives à

l'échantillon  $N_2$ . Afin d'obtenir  $\chi^L$  ils ont supposé que  $|\chi^0|$  est égal à la valeur minima prise par  $|\chi|$ , pour cet échantillon. La courbe obtenue est parfaitement rectiligne dans le domaine 200°-300° K. La mesure du coefficient angulaire de cette droite fournit la valeur  $\Delta E = 0,262$  eV pour l'énergie d'activation au zéro absolu.

En réalité, il est vraisemblable que la valeur choisie pour  $|\chi^0|$  par Stevens et Crawford est un peu trop grande. Des considérations qui seront développées plus loin nous ont conduits à choisir :

$$\chi^0 = -0,280 \cdot 10^{-6}.$$

En portant alors, pour  $N_2$ ,  $\text{Log}(T^{-1/2}\chi^L)$  en fonction de  $1/T$ , nous avons obtenu une droite dont le coefficient angulaire fournit :

$$\Delta E = 0,13 \text{ eV}.$$

Les valeurs généralement admises (40) (45) (46) pour  $\Delta E$  vont de 0,23 à 0,26 eV. L'écart considérable entre la valeur que nous avons déterminée et celle trouvée par Stevens et Crawford montre à quel point ce genre de calcul est sensible au choix que l'on fait pour  $\chi^0$ .

Le maximum présenté par toutes les courbes de la figure 6 est assez difficile à expliquer. La semi-conductivité intrinsèque de InSb ne suffit pas à en rendre compte. Stevens et Crawford ont suggéré certaines hypothèses (44). Pour notre part nous pensons qu'il n'est pas exclu que ce maximum soit lié à une oxydation ou à une décomposition thermique progressive du produit, au-dessus de 600° K.

#### *Susceptibilité aux basses températures. — EXPRESSION THÉORIQUE. —*

Nous allons maintenant nous intéresser à la partie des courbes de la figure 6 qui concerne les basses températures.

Dans ce domaine, la semi-conductivité intrinsèque ne joue plus un rôle appréciable, ou tout au moins prépondérant. On peut alors considérer le nombre de porteurs de charges libres comme constant pour un échantillon donné, et comme variable d'un échantillon à l'autre.

Si  $n$  est le nombre de ces porteurs, par unité de volume, et si  $m^* = m/\alpha$  est leur masse effective, on peut alors effectuer le calcul de la susceptibilité magnétique du gaz de Fermi-Dirac qu'ils constituent. Ce calcul a été exposé initialement par Stoner (22), repris par Ganguli et Krishnan (3), et se développe suivant un plan absolument analogue à celui que nous avons utilisé au chapitre III pour un gaz bidimensionnel.

On obtient :

— une susceptibilité paramagnétique :

$$(V-2) \quad K_p = \frac{na^2}{kT} \frac{F'(\eta)}{F(\eta)} \text{ par unité de volume;}$$

— une susceptibilité diamagnétique :

$$(V-3) \quad K_d = - \frac{n u^2 \alpha^2}{3 k T} \frac{F'(\eta)}{F(\eta)} \text{ par unité de volume}$$

où  $F(\eta)$  est l'intégrale :

$$(V-4) \quad F(\eta) = \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{1 + e^{x - \eta}}$$

et  $\eta$  est relié à la température  $T$  par la relation :

$$(V-5) \quad F(\eta) = \frac{2}{3} \left( \frac{\varepsilon_0}{k T} \right)^{3/2}$$

où  $\varepsilon_0$  est le niveau de Fermi :

$$(V-6) \quad \varepsilon_0 = \frac{\hbar^2 \alpha}{2m} \left( \frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3} = k T_0 \text{ pour un gaz électronique tridimensionnel.}$$

On observe donc que le rapport  $K_p/K_d$  du paramagnétisme au diamagnétisme est égal à  $-3/\alpha^2$  et peut donc être infime si  $\alpha$  est suffisamment grand.

La susceptibilité totale est donnée par :

$$(V-7) \quad K = \frac{n u^2}{3 k T} (3 - \alpha^2) \frac{F'(\eta)}{F(\eta)}$$

et les relations (V-5) et (V-7) permettent d'obtenir la variation théorique de la susceptibilité en fonction de la température.

Il est intéressant de représenter cette variation en portant  $K$  en fonction de  $1/T$ . On constate alors que :

— aux basses températures ( $\eta \rightarrow +\infty$ ) (gaz de Fermi-Dirac complètement dégénéré) ( $T \ll T_0$ ) :

$$(V-8) \quad K \rightarrow K_0 = \frac{n u^2}{2 \varepsilon_0} (3 - \alpha^2) \text{ quand } T \rightarrow 0.$$

La courbe  $K = f(1/T)$  présente donc une asymptote horizontale.

— aux hautes températures ( $\eta \rightarrow -\infty$ ) (gaz non dégénéré) ( $T \gg T_0$ ) :

$$(V-9) \quad K \sim \frac{n u^2}{3 k T} (3 - \alpha^2).$$

La courbe  $K = f(1/T)$  est donc une droite de pente :

$$\frac{n u^2}{k} \left( 1 - \frac{\alpha^2}{3} \right).$$

On voit donc pourquoi il est intéressant de représenter les résultats expérimentaux concernant l'antimoniure d'indium en portant  $\chi$  en fonction de  $1/T$  (fig. 6).

CALCUL DE  $\alpha$  : ECHANTILLONS B ET N<sub>1</sub>. — Stevens et Crawford ont effectué le calcul de la masse effective des électrons dans l'antimoniure d'indium à partir de la courbe expérimentale  $\chi = f(1/T)$  relative à l'échantillon N<sub>1</sub>. Ils ont trouvé, pour la partie rectiligne de cette courbe, une pente de  $-7,43 \cdot 10^{-7}$ . Comme il s'agit de susceptibilités spécifiques, cette pente doit être égale à l'expression  $n\mu^2(3 - \alpha^2)/3\rho k$  tirée de (V-9),  $\rho$  étant la densité de InSb.

Avec  $n = 1,6 \cdot 10^{16}$  il vient, pour les électrons :

$$\alpha_e = 36 \quad m_e^* = m/\alpha_e = 0,028m.$$

Nous avons effectué le même calcul, avec l'échantillon B, pour obtenir la masse effective des trous.

On obtient, avec  $n = 7 \cdot 10^{16}$  :

$$\alpha_t = 9,5 \pm 0,9 \quad m_t^* = m/\alpha_t = (0,106 \pm 0,01)m.$$

Ces premiers résultats vont maintenant nous permettre de procéder à l'interprétation de tout le réseau des courbes de la figure 6. Nous allons en effet pouvoir en tirer une valeur de  $\chi^0$ .

CALCUL DE  $\chi^0$  : ECHANTILLON P<sub>1</sub>. — La valeur  $\alpha_t$  que nous venons d'obtenir pour les trous nous permet de calculer approximativement la valeur limite (au zéro absolu) de  $\chi^L$  pour P<sub>1</sub>, et la température de dégénérescence relative à cet échantillon : on a  $n = 1,1 \cdot 10^{16}$ , et nous avons d'autre part trouvé  $\alpha_t = 9,5 \pm 0,9$ . Nous verrons plus loin que la valeur  $\alpha_t = 8,6$  est la plus vraisemblable. Il vient donc, d'après (V-8) et (V-6) :

$$K_0 = \chi_0^L = 2,3 \cdot 10^{-9} \text{ cgs}$$

$$\text{et :} \quad T_0 = 180 \text{ K.}$$

La très faible variation thermique de la susceptibilité de P<sub>1</sub> aux basses températures s'explique donc par le fait que, d'une part la température de dégénérescence est extrêmement basse, et d'autre part la valeur limite (et maxima) de  $\chi^L$  est elle-même très faible. Dans tout le domaine des basses températures étudié par Stevens et Crawford,  $|\chi^L|$  reste donc, pour P<sub>1</sub>, notablement inférieur à  $2 \cdot 10^{-9}$ , c'est-à-dire du même ordre de grandeur que les erreurs expérimentales.

L'examen de la figure 6 fait apparaître que la susceptibilité de P<sub>1</sub> tend, au zéro absolu, vers une valeur  $\chi^0 + \chi_0^L$  voisine de  $-0,282 \cdot 10^{-6}$ .

$$\text{Avec :} \quad \chi_0^L = -2,3 \cdot 10^{-9}$$

$$\text{il vient donc :} \quad \chi^0 \neq -0,280 \cdot 10^{-6}.$$

Cette valeur de  $\chi^0$  est d'un ordre de grandeur tout à fait acceptable, compte tenu des valeurs des susceptibilités de l'antimoine ( $\chi = -0,87 \cdot 10^{-6}$ ) et de l'indium ( $\chi = -0,11 \cdot 10^{-6}$ ) que fournit la littérature.

Connaissant  $\chi^0$  nous allons pouvoir interpréter le comportement magnétique de tous les autres échantillons étudiés. Notons toutefois que cette valeur de  $\chi^0$  n'a de sens que dans la mesure où l'on fait arbitrairement coïncider tous les maxima des courbes avec l'ordonnée  $|\chi| = 0,300 \cdot 10^{-6}$ . Elle dépend en effet de l'ordonnée choisie pour ces maxima.

ECHANTILLONS  $N_2$ , D ET F. —  $N_2$ . — La courbe  $\chi = f(T)$  relative à l'échantillon  $N_2$  montre que, lorsque  $T$  tend vers zéro,  $\chi^0 + \chi^L$  tend vers  $(-0,2825 \pm 0,0005) \cdot 10^{-6}$ . Connaissant  $\chi^0$ , il vient :

$$\chi_0^L = (-25 \pm 5) \cdot 10^{-10}.$$

La formule (V-8) donne alors, avec  $n = 4 \cdot 10^{14}$  :

$$\alpha_e = 27 \pm 5 \quad m_e^* = (0,038 \pm 0,007)m.$$

D. — La courbe  $\chi = f(1/T)$  est, pour l'échantillon D, asymptote, aux basses températures, à la valeur :

$$\chi_0^L + \chi^0 = (-0,298 \pm 0,002) \cdot 10^{-6}.$$

Il vient donc :

$$\chi_0^L = (-18 \pm 2) \cdot 10^{-9}.$$

Comme  $n$  est de l'ordre de  $10^{17}$ , l'application de la formule (V-8) conduit à une valeur de  $\alpha_e$  de l'ordre de 27 à 34 :

$$\alpha_e \# 27 \text{ à } 34 \quad m_e^* \# (0,037 \text{ à } 0,029)m.$$

F. — L'asymptote de la courbe  $\chi = f(1/T)$  relative à l'échantillon F est à l'ordonnée :

$$\chi^0 + \chi_0^L = (-299,7 \pm 1,5) \cdot 10^{-9}.$$

On a donc :

$$\chi_0^L = (-19,7 \pm 1,5) \cdot 10^{-9}$$

et, avec  $n = 10^{19}$ , la formule (V-8) conduit pour les trous, à :

$$\alpha_t = 7,6 \pm 0,5 \quad m_t^* = (0,132 \pm 0,009)m.$$

TEMPÉRATURES DE DÉGÉNÉRESCENCE. — Connaissant  $\alpha$  et  $n$ , il est alors possible pour tous les échantillons de calculer la température de dégénérescence  $T_0$ , grâce à la formule (V-6). Les valeurs trouvées sont réunies sur le tableau III.

On voit que les faibles températures de dégénérescence de B et  $N_1$  expliquent que seule la partie rectiligne ascendante des cour-



bes  $|\chi| = f(1/T)$  ait été observée à basse température (puisque aucune mesure n'a été faite au-dessous de  $80^\circ \text{K}$ ). Les valeurs encore plus faibles de  $T_0$  pour  $\text{P}_1$  et  $\text{N}_2$  rendent compte de l'infime variation de susceptibilité observée à basse température pour ces échantillons.

Enfin les valeurs nettement plus grandes de  $T_0$  trouvées pour D et F expliquent que seul le palier des basses températures ait pu être obtenu pour les courbes  $\chi = f(1/T)$  de ces échantillons. La partie rectiligne correspondant à  $T \gg T_0$  est masquée par la semi-conductivité intrinsèque.

**Conclusion.** — il n'est donc pas douteux que la variation thermique de la susceptibilité magnétique de l'antimoniure d'indium s'interprète de façon correcte et satisfaisante à partir de la théorie magnétique du gaz isotrope tridimensionnel de porteurs de charges libres.

Il est seulement nécessaire, à haute température, de tenir compte de la semi-conductivité intrinsèque de  $\text{InSb}$ .

Ce phénomène rend inobservable, au-dessus de la température ordinaire, la susceptibilité du gaz de Fermi-Dirac proprement dit, par suite de l'accroissement énorme du nombre de porteurs qu'il produit.

Comme d'autre part les mesures n'ont été faites jusqu'ici qu'à des températures supérieures à  $80^\circ \text{K}$ , il n'a pas été toujours possible d'atteindre expérimentalement la susceptibilité limite, au zéro absolu, du gaz de porteurs de charges.

En d'autres termes, sur les échantillons de  $\text{InSb}$  étudiés par Stevens et Crawford ou par nous-mêmes, la courbe  $\chi = f(1/T)$  du gaz d'électrons libres n'a jamais été obtenue en totalité. Pour les faibles températures de dégénérescence, on n'observait que la partie rectiligne correspondant au gaz non dégénéré. Pour les hautes températures de dégénérescence, cette partie était masquée par la semi-conductivité intrinsèque, et l'on n'observait que la courbe du gaz dégénéré.

Nous n'avions pas rencontré ce genre de difficultés dans le cas du graphite et des noirs de carbone. Nous avons pu alors, en comparant, *dans leur totalité*, les courbes théoriques et expérimentales, déterminer *à la fois* le nombre et la masse effective des porteurs de charges.

Dans le cas de l'antimoniure d'indium, ne disposant que d'une moitié des courbes expérimentales, il nous a été néanmoins possible de déterminer les masses effectives, puisque le nombre de porteurs était connu à la suite des mesures électriques.

Ces calculs de masse effective avaient déjà été effectués par Stevens et Crawford pour les électrons ; nous les avons, de notre côté, repris de façon un peu plus approfondie, et complétés en les étendant aux trous.

Le tableau III résume les résultats que nous avons obtenus.

TABLEAU III

Echantillon	Type	$n$ (par $\text{cm}^3$ )	$T_0$ ( $^{\circ}\text{K}$ )	$\alpha = m/m^*$	$1/\alpha = m^*/m$
$N_p$ (mesures de St. et Cr.)	N	$4 \cdot 10^{14}$	$6 \pm 1,5$	$27 \pm 5$	$0,038 \pm 0,007$
$N_1$ (mesures de St. et Cr.)	N	$1,6 \cdot 10^{16}$	96 Calculs de Stevens et Crawford	36	0,028
D	N	$\# 10^{17}$	245 à 309	27 à 34	0,029 à 0,037
$P_1$ (mesures de St. et Cr.)	P	$1,1 \cdot 10^{16}$	18	8,6	0,116
B	P	$7 \cdot 10^{16}$	$68 \pm 7$	$9,5 \pm 0,9$	$0,106 \pm 0,01$
F	P	$10^{19}$	$1\,500 \pm 100$	$7,6 \pm 0,5$	$0,132 \pm 0,009$

Les diverses valeurs de masses effectives qui figurent dans ce tableau présentent, entre elles, un accord très satisfaisant. On peut donc en conclure que les masses effectives des porteurs de charges libres dans l'antimoniure d'indium (déterminées par voie magnétique), sont :

$$m_e^* = (0,033 \pm 0,005)m \text{ pour les électrons}$$

$$m_h^* = (0,12 \pm 0,01)m \text{ pour les trous.}$$

On peut maintenant comparer ces valeurs avec celles qui résultent des mesures de conductivité, d'effet Hall, de pouvoir thermo-électrique et de résonance cyclotronique.

Pour les électrons de la bande de conduction, les masses effectives trouvées varient entre  $0,04m$  (46) et  $0,013$  à  $0,015m$  (40) (41) (42) (43). Mais la valeur la plus vraisemblable est  $m^* = (0,014 \pm 0,001)m$ . Il y a donc un écart assez sérieux entre les masses effectives « électrique » et « magnétique ». Cela s'explique peut-être si l'on considère que, en réalité, la valeur déterminée à la suite de mesures (électriques ou magnétiques) est une valeur moyenne pondérée, et que les moyennes pondérées électriques et magnétiques ne sont pas nécessairement égales.

Pour les trous de la bande de valence, il existe au contraire une

concordance très satisfaisante entre les résultats des diverses méthodes. Les valeurs des masses effectives des trous, déterminées par des mesures électriques sont, en effet, de  $0,15m$  (46),  $0,18m$  (43),  $0,13m$  (42),  $0,17m$  (40) suivant les cas, en bon accord avec notre valeur de  $0,12m$ .

## CONCLUSION

C'est en 1910 que M. Pascal, en montrant que l'additivité des susceptibilités magnétiques atomiques devait être corrigée d'un terme dépendant de la nature de la liaison, établissait l'influence de celle-ci sur le diamagnétisme. Par la suite Pacault montrait et chiffrait le rôle des électrons  $\pi$  délocalisés, rôle dont Hoarau confirmait théoriquement l'importance.

Le développement logique des idées précédentes nous conduisit à envisager l'étude de systèmes beaucoup plus délocalisés que les carbures aromatiques polynucléaires, afin d'analyser la délocalisation de la liaison  $\pi$  dans toute sa généralité, et de mettre en lumière la genèse des remarquables propriétés magnétiques du graphite.

Les noirs de carbone constituaient des intermédiaires de choix entre le benzène et le graphite.

Nous avons donc, dans la première partie de cette thèse, étudié la susceptibilité magnétique de dix noirs de carbone convenablement choisis. On constate expérimentalement une évolution progressive des propriétés entre les carbures aromatiques et le graphite; le comportement magnétique des noirs de carbone peu graphitisés ne diffère guère de celui des carbures aromatiques, tandis que les noirs fortement graphitisés sont pratiquement assimilables au graphite.

Mais cette apparente continuité est théoriquement moins nette. Les noirs de carbone sont en fin de compte beaucoup plus proches du graphite que des carbures aromatiques, car il apparaît, lors du passage des carbures aromatiques aux noirs de carbone, un terme nouveau d'anisotropie magnétique, caractérisant la nature statistique de la liaison  $\pi$  graphitique.

Même dans les noirs peu graphitisés, en effet, les niveaux d'énergie électronique semblent bien constituer des bandes quasi continues, alors que les électrons  $\pi$  des systèmes aromatiques polynucléaires sont répartis sur des niveaux discrets; différence capitale qui se traduit chez les noirs, lorsque la masse effective des porteurs de charges devient suffisamment faible, par l'importante variation thermique de la susceptibilité que nous avons pu mettre en évidence.

Cette continuité des niveaux d'énergie donne à la notion d'électrons libres un sens tel qu'il nous a été possible de rendre compte des pro-

priétés magnétothermiques des noirs en assimilant leurs électrons  $\pi$  à un gaz de Fermi-Dirac à deux dimensions.

La comparaison entre théorie et expérience a révélé un accord très satisfaisant, et a permis d'obtenir, pour le graphite et pour chaque noir de carbone, des valeurs du déficit électronique de la bande  $\pi$ , et de la masse effective des trous de cette bande, en bon accord avec les valeurs déterminées par d'autres méthodes.

Nous avons ainsi mis particulièrement en évidence le fait qu'une étude magnétique bien conduite permet de déterminer le nombre et la masse effective des porteurs de charges dans certains métaux et semi-conducteurs. Busch et Mooser avaient déjà appliqué cette méthode à l'étain gris (47). Nous avons pu l'étendre au graphite et aux noirs de carbone. Cela nous a suggéré l'étude de la susceptibilité de l'antimoine d'indium ; l'interprétation théorique de la variation thermique du magnétisme de InSb s'est révélée en bon accord avec l'expérience, et conduit à des valeurs admissibles des masses effectives des électrons et des trous en excès dans ce semi-conducteur.

Les résultats fructueux liés à l'utilisation des masses effectives, moyen arbitraire mais commode de tenir compte d'un potentiel périodique intra-réculaire, nous ont d'autre part amenés à penser que cette notion de masse effective pourrait être introduite avantageusement dans la théorie du Modèle métallique. Ce modèle est destiné, comme on le sait, à interpréter les propriétés de certaines chaînes moléculaires possédant des liaisons  $\pi$  partiellement délocalisées. Il nous apparaît que la masse effective de l'électron pourrait y être considérée comme un paramètre (48), en lieu et place des paramètres actuellement utilisés, et dont la signification physique est loin d'être parfaitement claire.

Quant à l'emploi de la méthode magnétique de détermination des masses effectives, il peut certainement être généralisé à d'autres semi-conducteurs, tel GaSb, du même type que InSb, ainsi qu'à des cristaux comme le tellure et la molybdénite.

Il est vraisemblable également qu'il sera possible d'interpréter de façon satisfaisante le comportement magnétique du gallium (49) et de mesurer la masse effective des porteurs de charges dans ce métal lorsque la répartition des niveaux d'énergie électronique en sera mieux connue.

Depuis les travaux théoriques de Landau sur la variation thermique des susceptibilités diamagnétiques, la théorie du magnétisme du gaz électronique s'est montrée très féconde. Les diverses perspectives que nous venons d'esquisser font ressortir l'intérêt des techniques d'étude du diamagnétisme en fonction de la température, tant dans le domaine de la Physique des Solides que dans celui de la Chimie structurale.

## BIBLIOGRAPHIE

1. L. LANDAU. — *Zeit. f. Physik*, 1930, **64**, 629.
2. F. LONDON. — *J. Phys. Rad.*, 1937, **8**, 397; *C. R. Ac. Sc.*, 1937, **205**, 28.
3. N. GANGULI et K. S. KRISHNAN. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1941, **A 177** 168.
4. Voir par exemple W. R. SMITH. — *Encyclopedia of chemical technology*, 1949, **3**, 34.
5. S. PARAMASIVAN. — *Ind. J. Phys.*, 1929, **4**, 139.
6. V. I. VAIDYANATHAN. — *Ind. J. Phys.*, 1930, **5**, 559.
7. S. R. RAO. — *Ind. J. Phys.*, 1931, **6**, 241.
8. M. MIWA. — *Sc. Rep. of the Tohoku University*, 1934, **23**, 242.
9. J. BISCE et B. E. WARREN. — *J. Appl. Phys.*, 1942, **13**, 364.
10. A. PACAULT. — *Thèse Paris*, 1946; *Ann. de Chimie*, 1946 [12], **1**, 527.
11. A. PACAULT, A. VANKERCKHOVEN, J. HOARAU et J. JOUSSOT-DUBIEN. — *J. Chimie Phys.*, 1952, **49**, 470.
12. J. UEBERSFELD et E. ERB. — *J. Phys. Rad.*, 1955, **16**, 340.
13. Voir par exemple R. FRANKLIN. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1951, **A 209**, 196.
14. Voir par exemple H. T. PINNICK. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 756.
15. W. D. SCHAEFFER, W. R. SMITH et M. H. POLLEY. — Communication à la division « Gas and Fuel Chemistry » de l'American Chemical Society (Atlantic City, sept. 1952).
16. P. W. SELWOOD. — *Magnetochemistry* (Interscience Publ. New York 1943), 260-262.  
C. COURTY. — *C. R. Ac. Sc.*, 1944, **218**, 832.
17. A. MARCHAND. — *C. R. Ac. Sc.*, 1954, **238**, 460.
18. H. T. PINNICK. — *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 319.
19. J. HOARAU. — *Thèse Paris*, 1954; *Ann. de Chim.*, 1956.
20. A. MARCHAND. — *C. R. Ac. Sc.*, 1954, **238**, 1645 et **239**, 1609.
21. Voir B. PULLMAN et A. PULLMAN. — *Les Théories électroniques de la Chimie Organique* (Masson, Paris, 1952).
22. E. C. STONER. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1935, **A 152**, 672.
23. C. A. COULSON. — *Nature*, 1947, **159**, 265.
24. P. R. WALLACE. — *Phys. Rev.*, 1947, **71**, 622.
25. J. BARRIOL et J. METZGER. — *J. Chimie Phys.*, 1950, **47**, 432.
26. C. A. COULSON et R. TAYLOR. — *Proc. Phys. Soc. London*, 1952, **A 65**, 815.
27. W. M. LOMER. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1955, **A 227**, 330.
28. D. F. JOHNSTON. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1955, **A 227**, 349.
29. J. L. CARTER et J. A. KRUMHANS. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 2238.
30. S. MROZOWSKI. — *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 1320.
31. J. E. HOVE. — *Phys. Rev.*, 1955, **97**, 1717.



32. S. MROZOWSKI. — *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 609.
  33. E. A. KMETKO. — *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 456.
  34. E. LÖBNER. — *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 153.
  35. S. MROZOWSKI. — *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 251.
  36. A. PACAULT et A. MARCHAND. — *C. R. Ac. Sc.*, 1955, **241**, 489.
  37. G. H. KINCHIN. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1953, A **217**, 9.
  38. D. SHENBERG. — *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 1952, A **245**, 1.
  39. T. G. BERLINCOURT et M. C. STEELE. — *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 956.
  40. H. J. HROSTOWSKI, F. J. MORIN, T. H. GEBALLE et G. H. WHEATLEY. — *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 1672.
  41. H. J. HROSTOWSKI, F. J. MORIN, T. H. GEBALLE et G. H. WHEATLEY. — *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 626.
  42. H. P. R. FREDERIKSE et E. V. MIELCZAREK. — *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 1889.
  43. G. DRESSELHAUS, A. F. KIP, C. KITTEL et G. WAGONER. — *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 556.
  44. D. K. STEVENS et J. H. CRAWFORD. — *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 487.
  45. M. TANNENBAUM et J. P. MAITA. — *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 1009.
  46. R. G. BRECKENRIDGE, R. F. BLUNT, W. R. HOSLER, H. P. R. FREDERIKSE, J. H. BECKER et W. OSHINSKY. — *Phys. Rev.*, 1954, **96**, 571.
  47. G. BUSCH et E. MOOSER. — *Helv. Phys. Acta*, 1953, **26**, 611.
  48. A. MARCHAND. — Communication au Colloque d'Optique Moléculaire et de Physico-Chimie structurale, Bordeaux, mai 1956. *Cahiers de Physique*, octobre 1956.
  49. A. MARCHAND. — *C. R. Ac. Sc.*, 1955, **241**, 468.
  50. W. F. K. WYNNE-JONES, H. E. BLAYDEN et R. ILEY. — *Brennstoff Chemie*, 1952, **33**, 268.
-

# CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES NITRURES, DES ACÉTYLURES ET DES SILICIURES.

MISE EN ÉVIDENCE DE L'ION  $N^{3-}$ .

RECHERCHES SUR L'EXISTENCE

D'UN ION CARBONE (\*)

Par E. MASDUPUY

## INTRODUCTION

Si l'on compare les électronégativités des éléments métalloïdiques typiques les plus légers, on constate qu'elles décroissent notablement à l'intérieur d'une même période lorsqu'on passe du groupe VII au groupe IV de la classification périodique. Cela, joint au fait que l'on s'éloigne du gaz rare qui suit, permet de comprendre pourquoi la tendance à former des anions diminue rapidement du fluor au carbone ou du chlore au silicium. Cette tendance, particulièrement marquée pour les halogènes, est encore fortement accusée pour l'oxygène et le soufre. Par contre, les anions simples qui correspondraient à l'azote ou au phosphore ne se rencontrent jamais en solution, et la tendance à l'ionisation doit devenir plus faible encore pour le carbone et le silicium, situés au surplus dans la classification périodique à égale distance des éléments les plus électropositifs et des éléments les plus électro-négatifs.

Effectivement, il ne semble pas que l'on ait donné, à ce jour, des preuves expérimentales de l'existence d'un ion silicium. L'ion carbone, lorsque nous avons commencé le présent travail, avait déjà fait l'objet d'assez nombreuses publications. Mais certains des résultats obtenus étaient manifestement erronés; d'autres étaient demeurés qualitatifs ou incomplets. Le problème de l'existence de l'ion carbone devait être

---

(\*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Toulouse pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques et soutenue le 14 mai 1956 devant la commission d'examen.

repris, et étudié par la mise en œuvre d'expériences aussi directes et aussi probantes que possible.

Un ion phosphore  $P_2^{4-}$  a pu être décelé récemment par Evers et Finn <sup>(1)</sup> <sup>(2)</sup> qui ont réussi à préparer, dans l'ammoniac liquide où il est légèrement soluble, le phosphure de sodium  $Na_4P_2$ . Les solutions obtenues sont fortement conductrices, et leur électrolyse, dont les résultats sont toutefois très complexes, a été effectuée. Quant à l'ion  $N^{3-}$ , son existence n'avait été montrée que d'une manière très indirecte, à la suite de l'étude cristallographique du nitrure de lithium.

\*  
\*  
\*

A l'origine de notre travail se trouve le désir de prouver, par des mesures de conductivité électrique et par des expériences d'électrolyse, la réalité de l'ion  $N^{3-}$ , ainsi que celle d'ions carbone et silicium. Nous nous proposons de faire porter nos expériences sur les composés que donnent les éléments considérés avec un métal choisi parmi les plus électropositifs, ces composés étant ceux pour lesquels l'ionisation est la plus probable.

Mais si, dans le cas de l'ion  $N^{3-}$ , l'étude du nitrure de lithium  $Li_3N$  nous a permis d'atteindre le but que nous nous étions fixé, nous avons rencontré, dans la préparation du carbure et du siliciure purs qui nous étaient d'autre part nécessaires, des difficultés que ne laissaient pas prévoir les travaux déjà publiés au sujet de ces corps.

C'est pourquoi, en plus de mesures de conductivité électrique et d'expériences d'électrolyse portant sur l'acétylure de sodium, sur le nitrure et sur l'acétylure de lithium, notre travail comprend l'étude de la préparation, de la composition et de la dissociation des acétylures ammoniacaux de lithium, de calcium et de baryum. Nous avons été de la même façon conduit à reprendre l'étude de la combinaison directe du silicium et du lithium, nos essais de préparation du siliciure  $Li_6Si_2$ , dans les conditions expérimentales utilisées par Moissan, ne nous ayant pas donné les résultats simples indiqués par celui-ci.

\*  
\*  
\*

Nous exposerons notre travail dans l'ordre suivant :

PREMIÈRE PARTIE. — Mise en évidence de l'ion  $N^{3-}$ .

*Chapitre premier.* — Préparation, analyse et propriétés du nitrure de lithium.

*Chapitre II.* — Conductivité électrique du nitrure de lithium. Dispositif utilisé et résultats obtenus. Electrolyse du nitrure de lithium.

<sup>(1)</sup> E. C. EVERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 2038.

<sup>(2)</sup> E. C. EVERS et J. M. FINN jr., *J. Phys. Chem.*, 1953, **57**, 559.

DEUXIÈME PARTIE. — Recherches sur l'existence d'un ion carbone.

*Chapitre III.* — Historique. Conductivité électrique de l'acétylène dissous dans l'eau, dans l'acétone et dans l'ammoniac liquide.

*Chapitre IV.* — Conductivité électrique des solutions d'acétylure de sodium dans l'ammoniac liquide.

*Chapitre V.* — Acétylure de lithium ammoniacal. Conductivité électrique de ses solutions dans l'ammoniac liquide.

*Chapitre VI.* — Constitution et décomposition de l'acétylure de calcium ammoniacal.

*Chapitre VII.* — Préparation, constitution et décomposition de l'acétylure de baryum ammoniacal. Préparation du carbure de baryum.

TROISIÈME PARTIE. — Sur les siliciures de lithium.

*Chapitre VIII.* — Historique, préparation, méthode d'analyse et résultats.

*Chapitre IX.* — Action de l'eau et de l'acide chlorhydrique sur les siliciures de lithium. Etude des gaz formés.

CONCLUSIONS.

## PREMIÈRE PARTIE

### Mise en évidence de l'ion $N^{3-}$ .

#### *Chapitre premier.*

#### Préparation, analyse, propriétés du nitrure de lithium.

On englobe, sous la dénomination de nitrures métalliques, des corps qui, en réalité, diffèrent notablement les uns des autres.

1) Les nitrures que donnent de nombreux métaux de transition sont des composés interstitiels dans lesquels les atomes d'azote occupent les intervalles laissés libres par les atomes métalliques, l'arrangement de ces derniers étant très approximativement le même que dans le métal pur. Ils ne sont pas hydrolysables, et leurs propriétés physiques sont voisines de celles des alliages. C'est ainsi que Zhukov <sup>(3)</sup> <sup>(4)</sup> et Grandadam <sup>(5)</sup> indiquent que leur conductivité électrique, à la température ordinaire, est du même ordre de grandeur que celle du métal correspondant.

<sup>(3)</sup> I. I. ZHUKOV, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 1910, **42**, 40.

<sup>(4)</sup> I. I. ZHUKOV, *Ann. inst. anal. phys. chim. (U.S.S.R.)*, 1926, **3**, 14.

<sup>(5)</sup> P. GRANDADAM, *Ann. Chim.*, 1935, [11], **4**, 83.

2) Les nitrures d'aluminium, de gallium, d'indium sont des composés covalents ayant la structure cristalline de la wurtzite. Chimiquement peu actifs, l'eau ne les décompose qu'à chaud. Zhukov <sup>(3)</sup> <sup>(4)</sup>, qui a mesuré la conductivité électrique de AlN, l'a trouvée extrêmement faible.

3) Les nitrures de lithium, de germanium, de thorium, ainsi que ceux des métaux du groupe II A de la classification naturelle, se distinguent nettement des précédents par la facilité avec laquelle ils peuvent être hydrolysés. On leur attribue souvent un caractère ionique. Cependant, on ne paraît guère s'être préoccupé de mesurer leur conductivité électrique. Zhukov <sup>(3)</sup> <sup>(4)</sup> indique seulement que le nitrure de magnésium et celui de calcium, pris sous forme de poudre, sont très peu conducteurs.

Nous avons étudié à ce point de vue le nitrure  $\text{Li}_3\text{N}$  que l'on peut obtenir suffisamment pur, et qui, par suite de la forte électropositivité du lithium, nous a paru susceptible de présenter un caractère ionique marqué.

..

Le nitrure de lithium a été obtenu pour la première fois par Ouvrard <sup>(6)</sup> qui, chauffant le lithium dans un courant d'azote, constata qu'au rouge sombre se produisait une vive réaction, avec formation d'un composé répondant à la formule  $\text{Li}_3\text{N}$ . Guntz <sup>(7)</sup> remarqua ensuite qu'il suffisait de porter le métal à une température nettement inférieure à celle indiquée par Ouvrard pour qu'il se combine à l'azote avec incandescence.

Puis, Deslandres <sup>(8)</sup> observa que le lithium fixait lentement l'azote dès la température ordinaire et il signala, ainsi que Guntz <sup>(7)</sup>, la nitruration que subit également ce métal au contact de l'air, à la même température.

Dafert et Miklauz <sup>(9)</sup>, enfin, ont déterminé les conditions les plus favorables à l'obtention du nitrure de lithium : d'après ces auteurs, la préparation peut être réalisée, soit à la température ordinaire, soit au voisinage de  $450^\circ$ .

A froid, la nitruration est lente et, même si le métal est coupé en petits fragments, il faut plusieurs jours pour qu'elle soit complète. Le produit obtenu peut contenir jusqu'à 99 p. 100 de  $\text{Li}_3\text{N}$  mais, très hygroscopique, absorbant fortement les gaz, il est d'une manipulation difficile.

---

<sup>(6)</sup> L. OUVRARD, *C. R. Acad. Sci.*, 1892, **114**, 120.

<sup>(7)</sup> A. GUNTZ, *C. R. Acad. Sci.*, 1895, **121**, 945.

<sup>(8)</sup> H. DESLANDRES, *C. R. Acad. Sci.*, 1895, **121**, 886.

<sup>(9)</sup> F. W. DAFERT et R. MIKLAUZ, *Monatsh. Chem.*, 1910, **31**, 981.



Le nitrure obtenu à  $450^{\circ}$  présente le même degré de pureté que le précédent. Plus compact, beaucoup moins hygroscopique, n'absorbant pas les gaz à froid, il est de conservation relativement facile et c'est l'une des raisons pour lesquelles nous avons donné la préférence à la méthode de préparation à chaud qui, d'autre part, est la plus rapide.

Le lithium que nous avons utilisé fondait à  $180^{\circ}$  (données des tables de constantes :  $180^{\circ}$  à  $180^{\circ}1$ ). Son spectre d'étincelle haute fréquence n'a permis d'y déceler aucune impureté métallique ; son spectre

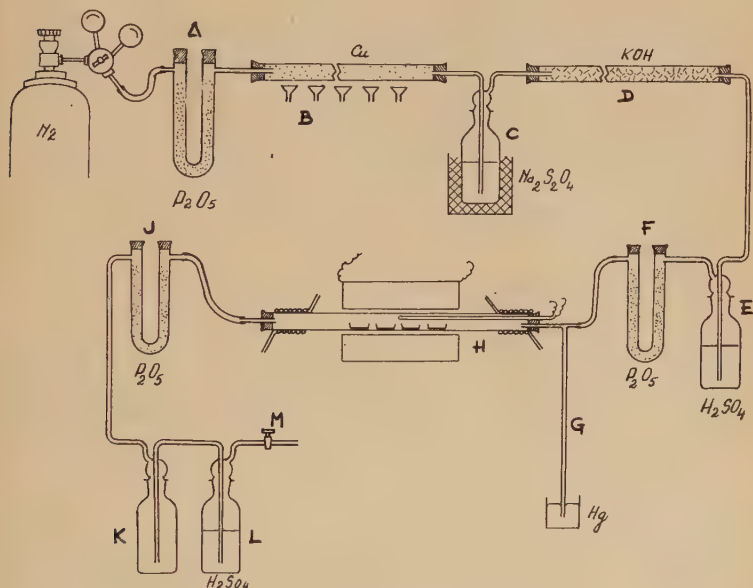


Fig. 1. — Préparation de  $\text{Li}_3\text{N}$ .

d'arc n'y montrait que la présence de très faibles traces de sodium et de potassium.

L'azote employé devait être parfaitement sec et ne devait contenir ni oxygène, ni hydrogène. Celui dont nous disposions, préparé par distillation fractionnée de l'air liquide, contenait environ 1 p. 100 d'oxygène et des traces de vapeur d'eau. Celle-ci était tout d'abord retenue dans un tube A à anhydride phosphorique (fig. 1). Il fallait éviter, en effet, qu'elle puisse être réduite par le cuivre pulvérulent chauffé dans le tube B, ce qui aurait eu pour résultat de mélanger à l'azote de petites quantités d'hydrogène. L'oxygène était fixé dans le tube B et dans le laveur C qui, refroidi par de la glace, contenait une solution alcaline de dithionite de sodium. L'azote était ensuite parfai-

tement desséché dans des tubes D à potasse solide, dans des laveurs E à acide sulfurique concentré, enfin dans des tubes F à anhydride phosphorique. A la sortie des tubes à  $P_2O_5$  était disposé un tube vertical de sûreté G, pouvant également servir de manomètre, long de 80 cm et s'enfonçant, à sa partie inférieure, de 4 à 5 cm dans du mercure.

Ensuite venait le tube-laboratoire H, en fer, de 90 cm de longueur environ et 5 cm de diamètre. Disposé horizontalement, il était chauffé dans sa partie médiane par un four électrique à résistance. La température intérieure était mesurée, dans cette région, par un thermocouple chromel-alumel relié à un régulateur de chauffe. Chacune de ses extrémités, munie d'un bouchon en caoutchouc était, pour éviter l'altération de celui-ci, refroidie par un serpentín en cuivre à circulation d'eau. Dans son milieu étaient disposées plusieurs nacelles en fer, destinées à contenir le lithium. Il était suivi d'un tube de garde J à  $P_2O_5$ , d'un flacon de sûreté K, d'un flacon laveur L à acide sulfurique concentré servant de débitmètre, enfin d'un robinet M.

\*  
\* .

Au début de chaque préparation, l'appareil était soigneusement purgé d'air et desséché. Ce résultat était obtenu par une longue circulation d'azote au cours de laquelle le tube laboratoire était maintenu pendant quelque temps au voisinage de  $200^\circ$ , pour faciliter le départ de la vapeur d'eau.

Ce tube ayant repris la température ordinaire, des morceaux de lithium de  $1/2$  cm<sup>3</sup> environ, fraîchement découpés en atmosphère d'azote, étaient rapidement disposés dans les nacelles. Puis, un peu d'air s'étant, au cours de cette opération, introduit dans l'appareil, la circulation d'azote était encore maintenue pendant 1 heure, avant tout nouveau chauffage.

Nous élevions ensuite progressivement la température du four, le régulateur de chauffe étant disposé de telle sorte qu'on ne puisse dépasser  $450^\circ$ . Dès la température de  $370^\circ$ , nous observions une forte absorption d'azote qui se traduisait par le ralentissement, puis l'arrêt du dégagement gazeux dans le débitmètre, enfin par une légère montée du mercure dans le tube G. Le robinet d'arrêt M disposé à la fin de l'appareillage était alors rapidement fermé afin d'éviter tout risque de rentrée d'air, puis, pour réduire la baisse de pression, nous ouvriions plus en grand le manodétendeur fixé sur le tube d'azote.

La réaction terminée, la pression augmentait de nouveau dans l'appareil et l'azote s'échappait à travers le mercure, à la partie inférieure du tube de sûreté G. Le robinet d'arrêt M était de nouveau ouvert, et le manodétendeur réglé comme au début de la préparation. Le four

était ensuite maintenu pendant 1 heure à la température de  $450^{\circ}$ , puis abandonné au refroidissement, sans que la circulation d'azote soit interrompue.

\*  
\* \*

Le nitrure de lithium obtenu dans la première nacelle, sur laquelle arrivait tout d'abord l'azote, était parfois souillé de petites quantités d'oxyde ou d'hydroxyde de lithium, reconnaissables à leur coloration blanche : le métal avait retenu les traces d'oxygène et de vapeur d'eau qui avaient échappé à la purification de l'azote, et parachevé celle-ci.

Le nitrure préparé dans les nacelles suivantes ne présentait aucune trace d'altération. Il formait des masses boursoufflées, violet noir, dures, creuses intérieurement, à cassure compacte et cristalline.

Les essais auxquels nous l'avons ultérieurement soumis ont naturellement été conditionnés par ses propriétés, dont nous rappellerons ici les principales.

$\text{Li}_3\text{N}$  obtenu à chaud a, d'après Brill <sup>(10)</sup>, une densité égale à 1,3 (Nos propres mesures, effectuées par la méthode du flacon, sous pétrole, à  $17^{\circ}$ , nous ont conduit à la valeur voisine 1,27). Il fond, en atmosphère d'azote, entre  $840^{\circ}$  et  $845^{\circ}$  <sup>(9)</sup>.

Il ne se combine pas à l'hydrogène à la température ordinaire mais, d'après Dafert et Miklauz <sup>(9)</sup>, il fixerait ce gaz à  $220^{\circ}$  pour donner le composé  $\text{Li}_3\text{NH}_4$  (ou plus vraisemblablement sans doute le mélange  $\text{LiNH}_2 + 2\text{LiH}$ ).

A la température ordinaire, il n'est altéré ni par l'air sec, ni par l'oxygène. A chaud, le lithium s'oxyde, et le nitrure a de ce fait un pouvoir réducteur considérable. C'est ainsi que, dès  $140^{\circ}$ , la silice est réduite avec formation de  $\text{Li}_2\text{O}$ , l'azote et le silicium étant libérés <sup>(11)</sup>. Au voisinage de sa température de fusion,  $\text{Li}_3\text{N}$  réduit également les silicates ; la porcelaine est fortement attaquée ; nous avons constaté que l'altération du verre Pyrex est notable dès  $650^{\circ}$ .

De même sont réduits l'anhydride carbonique et l'oxyde de carbone ; il se forme du carbonate de lithium ; l'azote, ainsi que du carbone, sont mis en liberté <sup>(11)</sup>. Nous avons observé nous-même la réduction de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  fondu, avec formation de sulfure de lithium.

A chaud,  $\text{Li}_3\text{N}$  attaque pratiquement tous les métaux, mais il semble que ce soit le fer qui résiste le mieux à cette action <sup>(9)</sup> <sup>(12)</sup>. La présence d'azote favorise la formation de combinaisons complexes, telles que  $\text{Li}_3[\text{Fe}'''\text{N}_2]$  <sup>(11)</sup>.

$\text{Li}_3\text{N}$  est très sensible à l'action de la vapeur d'eau, qui le décompose

<sup>(10)</sup> R. BRILL, *Z. Elektrochem.*, 1935, **41**, 266.

<sup>(11)</sup> W. FRANKENBURGER, L. ANDRUSSOV et F. DÜRR, *Z. Elektrochem.*, 1928, **34**, 632.

<sup>(12)</sup> L. DUPARC, P. WENGER et C. URFER, *Helv. Chim. Acta*, 1930, **13**, 650.

en donnant  $\text{LiOH}$  et  $\text{NH}_3$ . De même, l'eau liquide et les acides étendus l'attaquent vivement.

Avec l'alcool absolu, nous avons observé une attaque, lente à froid, rapide à chaud, pouvant se traduire par la réaction :

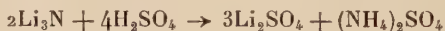


Le gaz ammoniac, enfin, s'unit à  $\text{Li}_3\text{N}$  vers  $400^\circ$  en donnant l'amidure de lithium :  $\text{Li}_3\text{N} + 2\text{NH}_3 \rightarrow 3\text{LiNH}_2$  <sup>(13)</sup>.

\*  
\*\*

Le nitrure de lithium que nous avons préparé a été analysé de la manière suivante : une prise d'essai de l'ordre de 2 à 3 dg était placée dans une fiole jaugée de 100 cm<sup>3</sup> surmontée d'une petite ampoule à décantation qui contenait 50 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique sensiblement normal. Les premières gouttes d'acide arrivant au contact du nitrure produisaient un échauffement notable qui s'accompagnait du départ d'une certaine quantité de gaz. Ce gaz devait traverser, en s'échappant, l'acide encore contenu dans l'ampoule, de sorte qu'aucune trace de l'ammoniac produit ne pouvait se soustraire à l'absorption.

La décomposition du nitrure, suivant la réaction :



étant terminée, nous laissons couler dans la fiole le reste de l'acide, puis le volume était complété à 100 cm<sup>3</sup> avec l'eau de rinçage de l'ampoule.

Une partie de la solution ainsi obtenue, distillée en présence de soude dans un appareil de Pregl, servait au dosage de l'azote. Une autre était utilisée pour le dosage du lithium, pesé sous forme de sulfate. Nous avons trouvé, par exemple : Li, 59,5 ; N, 39,9 p. 100. — Calc. : Li, 59,7 ; N, 40,2.

Nombre d'at.g.Li/nombre d'at.g.Si = 3,01.

Le nitrure ne contenait que des traces de fer, ce qui montre que les capsules servant à la préparation restaient pratiquement inattaquées. Il n'en aurait pas été de même, si nous avions laissé la température s'élever notablement au-dessus de  $450^\circ$ .

---

(13) F. W. DAFERT et R. MIKLAU, *Monatsh. Chem.*, 1912, **33**, 67.

*Chapitre II.***Conductivité électrique du nitrure de lithium.**

DISPOSITIF UTILISÉ POUR LES MESURES. — La conductivité électrique du nitrure de lithium n'avait fait l'objet d'aucune détermination. Nous ne pouvions la mesurer sur le corps dissous,  $\text{Li}_3\text{N}$  étant, ou insoluble dans les solvants habituels, ou décomposé par eux. Nous n'avons pu d'ailleurs, avec les matériaux dont nous disposions, la déterminer à partir du corps fondu qui, extrêmement réactif, attaque fortement le fer, le nickel, le cuivre, le platine, la silice, la porcelaine, etc. La plupart de ces réactions débutent d'ailleurs déjà à des températures très inférieures au point de fusion de  $\text{Li}_3\text{N}$ ; c'est ainsi, par exemple, que l'attaque du fer commence dès  $550^\circ$ . Il nous restait donc une seule possibilité : faire porter nos déterminations sur le produit solide.

Nous avons, ainsi qu'il est classique de le faire, mesuré les conductivités électriques en courant alternatif. Nous avons obtenu les meilleurs résultats à l'aide d'un pont à fil, la capacité de la cellule étant soigneusement compensée grâce à un condensateur variable à air monté en dérivation sur la boîte de résistances. Nous avons, dans quelques-unes de nos premières expériences, vérifié l'équilibre du pont en utilisant un trèfle cathodique, mais nous avons constaté que nous obtenions une précision supérieure par l'emploi d'un simple récepteur téléphonique. Aussi, est-ce ce dernier appareil que nous avons toujours utilisé par la suite. Bien qu'il en eût sans doute résulté une diminution de fatigue au cours des mesures, nous n'avons pas amplifié les courants passant dans ce récepteur.

Certaines précautions étaient indispensables pour la disparition totale du son à l'équilibre. Il fallait, en particulier, comme l'ont indiqué Wagner <sup>(14)</sup> puis Taylor et Acree <sup>(15)</sup>, supprimer les perturbations dues aux capacités formées par la terre et les conducteurs allant de l'oscillateur au pont. Nous avons utilisé pour cela le dispositif recommandé par Wagner : à la sortie de l'oscillateur, les deux fils étaient réunis par une résistance de  $2\,000\ \Omega$  dont la partie médiane était mise à la terre. Ils étaient blindés, et leur blindage également relié au sol.

L'oscillateur que nous avons utilisé fournit un courant dont les fréquences sont respectivement 400, 800, 1 200, 2 000. Nous avons obtenu les meilleurs résultats avec les fréquences 800 pour la mesure des

(14) R. WAGNER, *Elektrotech. Z.*, 1911, **32**, 1001.

(15) W. A. TAYLOR et S. F. ACREE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1916, **38**, 2396.



grandes résistances, 1 200 pour les résistances moyennes (comprises entre 100  $\Omega$  et 10 000  $\Omega$ ), 2 000 pour les faibles résistances.

La très grande réactivité du nitrure de lithium aux températures que nous devons atteindre dans nos mesures ne nous permettait pas l'emploi du dispositif habituellement utilisé dans la détermination de

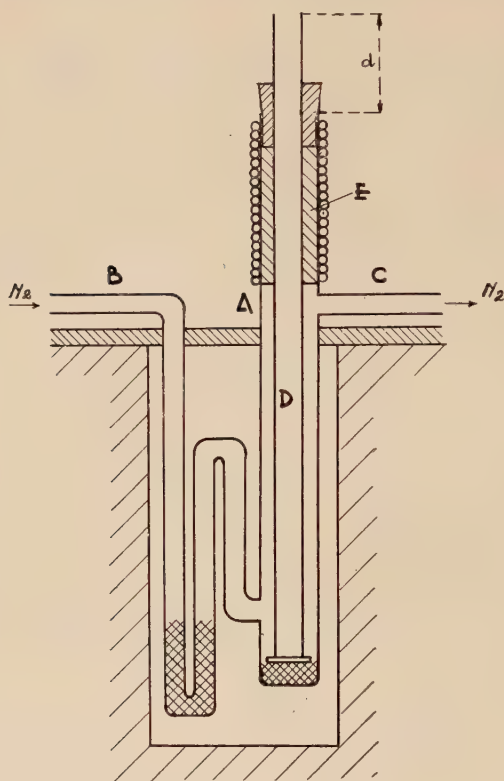


Fig. 2. — Cellule à conductivité.

la conductivité électrique des poudres : produit à étudier placé dans un tube cylindrique isolant, et fortement serré entre deux disques métalliques servant d'électrodes. Les tubes en verre d'Iéna, en Pyrex, en porcelaine, en silice, dont nous disposions auraient été attaqués beaucoup trop profondément.

Nous avons employé pour nos mesures une cellule constituée par un tube en fer épais A auquel sont soudés, comme l'indique la figure 2, deux autres tubes B et C également en fer, de diamètre plus faible,

destinés à conduire l'azote que nous devons, au cours de nos expériences, faire circuler dans l'appareil. Le tube d'arrivée B est coudé plusieurs fois, de telle manière que puisse se loger dans le four une partie en U que nous garnissons de nitrure de lithium qui, chauffé, retenait les dernières traces d'oxygène et de vapeur d'eau que pouvait encore contenir l'azote. La partie supérieure du tube A est refroidie par un serpentín en cuivre à circulation d'eau.

La cellule elle-même forme l'une des électrodes. L'autre est constituée par un disque en fer auquel est soudé un tube creux D également en fer, dans lequel vient se loger le tube de quartz protégeant l'une des soudures du couple thermoélectrique utilisé pour la mesure des températures. Le tube D est supporté par un bouchon en caoutchouc auquel fait suite un assez long cylindre de liège E, entrant à frottement doux dans le tube A, et dont le rôle est de maintenir l'électrode centrale dans une position invariable par rapport aux parois latérales de la cellule. La distance séparant cette électrode du fond de la cellule est déterminée à partir de la différence de hauteur  $d$  entre les extrémités supérieures des tubes A et D.

Cette disposition des électrodes a l'inconvénient que les lignes de courant sont mal définies. Elle ne saurait évidemment convenir à des mesures de précision, mais tel n'était pas le but que nous nous étions proposé. Nous avons en fait moins cherché à obtenir des valeurs précises de la conductivité électrique du nitrure de lithium solide qu'à étudier ses variations en fonction de la température, et il nous suffisait pour cela que la constante de notre cellule ne varie pas au cours d'une série de mesures. Il nous a été cependant possible de faire des mesures absolues avec une approximation encore acceptable.

La température était mesurée au voisinage immédiat du nitrure grâce à un couple thermoélectrique chromel-alumel (fils BTE et ATE des aciéries d'Imphy) soigneusement étalonné dont la soudure chaude, protégée par un tube de quartz, était introduite jusqu'au fond du tube D. Les deux soudures froides plongeaient dans du pétrole thermiquement isolé; elles étaient reliées, suivant un montage classique, à un grand potentiomètre Tinsley monté avec une pile étalon Weston et un galvanomètre que nous avons étalonné en microvolts, ce qui permet une détermination à la fois très précise et très rapide de la différence de température existant entre elles et la soudure chaude.

..

Les expériences de mesure de la conductivité électrique étaient conduites de la manière suivante : la cellule, disposée dans le four comme l'indique la figure 2, suivie d'un flacon laveur à  $\text{SO}_4\text{H}_2$  qui l'isolait de l'atmosphère et servait en même temps de débitmètre, était

purgée d'air par une longue circulation d'azote soigneusement desséché et débarrassé d'oxygène. Une quantité convenable de nitrure de lithium pulvérisé, dont le volume avait été mesuré, était versée dans le tube A (fig. 2) dans le fond duquel elle était disposée en couche régulière. L'électrode centrale était ensuite mise en place et enfoncée le plus profondément possible, afin que le nitrure soit fortement pressé, puis la distance  $d$  était mesurée.

L'introduction de  $\text{Li}_3\text{N}$  provoquait nécessairement une légère rentrée d'air dans l'appareil. Cet air devait être, avant le début du chauffage, complètement entraîné. Une fois ce résultat atteint, les électrodes étaient reliées au pont à fil, la température élevée progressivement, et les mesures simultanées de résistance et de température effectuées. Après refroidissement de l'appareil, le nitrure sur lequel avait porté l'expérience était analysé, et la constante  $C$  de la cellule déterminée.

Nous avons effectué cette dernière mesure tantôt à froid, tantôt à des températures élevées. Dans le premier cas, nous prenions comme liquide étalon une solution  $\text{N}/100$  de chlorure de potassium dont un volume égal à celui du nitrure de lithium utilisé était introduit dans la cellule. Pour le deuxième, nous avons choisi le chlorure de sodium ou le chlorure de potassium fondu ; la masse du sel placée dans la cellule était alors telle qu'elle donne, après fusion, un volume de liquide égal à celui du nitrure. L'électrode intérieure était naturellement placée, grâce à la connaissance de la distance  $d$ , dans la position où elle se trouvait lors des mesures de conductivité effectuées sur le nitrure de lithium.

Nous faisons chaque fois plusieurs déterminations de la constante, à froid et à chaud. Le peu de précision de nos mesures, dû à la disposition des électrodes, ne nous permettait pas de mettre en évidence la variation de cette constante entre la température ordinaire et  $850^\circ$ . Cependant, les nombres extrêmes obtenus pour une même valeur de  $d$  différant toujours de moins de 10 p. 100, leur moyenne arithmétique nous donnait  $C$  avec une erreur vraisemblablement inférieure à 5 p. 100.

La conductivité électrique  $\gamma$  du nitrure de lithium s'obtenant par application de la formule  $R = \frac{C}{\gamma}$  ou  $\gamma = \frac{C}{R}$ , dans laquelle  $R$  est la résistance mesurée au pont, on voit que l'erreur relative maximum sur  $\gamma$  est :

$$\frac{\Delta\gamma}{\gamma} = \frac{\Delta C}{C} + \frac{\Delta R}{R}.$$

$\frac{\Delta R}{R}$ , qui a son origine dans la lecture du pont et dans la résistance des fils de jonction, est toujours inférieure à 1/100 et peut être négligée devant  $\frac{\Delta C}{C}$ . Nous pouvons donc admettre que nos valeurs de  $\gamma$  ont été déterminées avec une incertitude relative inférieure à 5/100.

RÉSULTATS DES MESURES. — Nous avons effectué deux séries de mesures de conductivité électrique du nitrure de lithium. La première allait de la température ordinaire jusqu'à  $550^{\circ}$ , température à laquelle il n'y a pas encore d'altération notable de  $\text{Li}_3\text{N}$  par attaque des électrodes, comme le montre l'analyse du nitrure sur lequel ont porté les expériences. La deuxième s'étendait de  $550^{\circ}$  à  $860^{\circ}$  (point de fusion du nitrure :  $840^{\circ}$  à  $845^{\circ}$ ).

Les résultats que nous avons obtenus dans le premier cas, reproductibles et indépendants du sens de variation de la température, sont indiqués dans le tableau I. Jusque vers  $360^{\circ}$ , le nitrure de lithium n'est pratiquement pas conducteur. Ensuite apparaît une conductivité qui, d'abord faible, ne tarde pas à croître rapidement.

Si on représente ces résultats en prenant, comme il est habituel de le faire, des abscisses proportionnelles aux inverses  $\frac{1}{T}$  des températures absolues (ici  $50\,000 \frac{1}{T}$ ) et des ordonnées proportionnelles au logarithme de  $\gamma \cdot 10^6$  [ici  $100 \log (\gamma \cdot 10^6)$ ], on obtient le graphique de la figure 3. Les points figuratifs se situent très nettement sur deux droites, qui se coupent au point de coordonnées 69,5 et 109, correspondant respectivement à  $T = 719^{\circ} \text{K}$  ( $t = 446^{\circ} \text{C}$ ) et à  $\gamma = 12,3 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ .

TABLEAU I. — *Conductivité électrique de  $\text{Li}_3\text{N}$ .*

Température centigrade $t$	Température absolue $T$	$50\,000$ $T$	$\gamma \cdot 10^6$	$100 \log (\gamma \cdot 10^6)$
350			Négligeable	
371	644	77,6	3,7	56,8
388	661	75,6	4,8	68,1
409	682	73,3	6,7	82,6
422	695	71,9	8,2	91,4
446	719	69,5	12,3	109
460	733	68,2	18,2	126
481	754	66,3	31,8	150
501	774	64,6	50,5	170
518	791	63,2	75,8	188
535	808	61,9	109	204
541	814	61,4	130	211
549	822	60,8	159	220

Comme l'ont montré de nombreux auteurs, en particulier Phipps,

Lansing et Cooke <sup>(16)</sup>, Tubandt et ses élèves <sup>(17)</sup> <sup>(18)</sup> <sup>(19)</sup>, Jolland <sup>(20)</sup>, Lehfeldt <sup>(21)</sup>, ce type de loi de variation de  $\log \gamma$  en fonction de  $\frac{1}{T}$  se retrouve pour la conductibilité électrique des sels typiques, tels que les

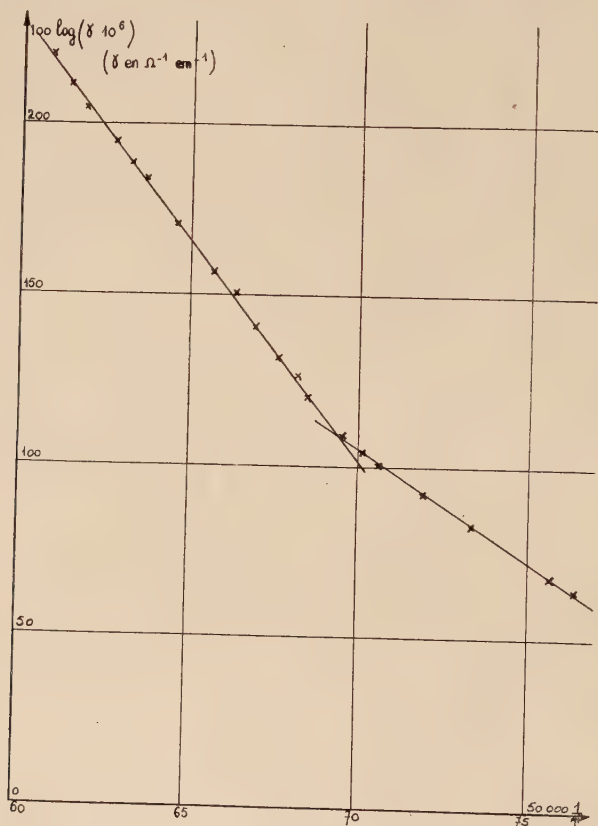


Fig. 3. — Conductivité électrique de  $\text{Li}_3\text{N}$ .

halogénures alcalins ou  $\text{CaCl}_2$ , lorsque l'intervalle de température dans lequel sont effectuées les mesures est suffisamment étendu. Il peut être

- <sup>(16)</sup> T. E. PHIPPS, W. D. LANSING et T. G. COOKE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1926, **48**, 112.  
<sup>(17)</sup> C. TUBANDT, *Z. Elektrochem.*, 1933, **39**, 500.  
<sup>(18)</sup> C. TUBANDT, H. REINHOLD et W. JOST, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 1928, **129**, 71.  
<sup>(19)</sup> C. TUBANDT, H. REINHOLD et G. LIEBOLD, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1931, **197**, 225.  
<sup>(20)</sup> L. JOLLAND, *C. R. Acad. Sci.*, 1929, **189**, 743.  
<sup>(21)</sup> W. LEHFELDT, *Z. Physik*, 1933, **85**, 717.



représenté, tout au moins d'une manière approximative, par la formule :

$$\gamma = A_1 e^{-E_1/T} + A_2 e^{-E_2/T}$$

dite de Smekal, dans laquelle  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $E_1$ ,  $E_2$  sont des constantes caractéristiques du sel étudié.

Nous avons, par une méthode d'approximations successives, utilisé les nombres du tableau I à la détermination des coefficients numériques de la formule précédente. L'expression :

$$\gamma = 0,0528 e^{-6196/T} + 4,3 \cdot 10^7 e^{-21700/T}$$

est celle qui nous paraît être le plus en accord avec les résultats de nos mesures.

Remarquons que l'ordre de grandeur des constantes  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $E_1$ ,  $E_2$ , que nous avons ainsi calculées, est celui que l'on retrouve pour certains conducteurs ioniques typiques, tels que NaBr ou NaI <sup>(22)</sup>. Enfin, le point d'intersection des droites expérimentales que nous avons obtenues pour  $\text{Li}_3\text{N}$ , et qui correspond à 446° C, se situe comme les points analogues relatifs aux halogénures de sodium et de potassium (entre 400° et 540° C) <sup>(20)</sup>.

Ces résultats permettent déjà de conclure à la nature hétéropolaire du nitrure de lithium. Ils distinguent nettement, en particulier,  $\text{Li}_3\text{N}$  des semi-conducteurs. Pour la grande majorité de ceux-ci, en effet,  $\gamma = AT^{3/4} e^{-B/T}$ , et les variations de  $T^{3/4}$  sont peu importantes par rapport à celles de  $e^{-B/T}$ . On peut donc, en première approximation, écrire  $\gamma = A' e^{-B/T}$ , et le graphique  $\log \gamma = f\left(\frac{1}{T}\right)$  est alors constitué par une seule droite.

..

Nous avons également mesuré la conductivité électrique du nitrure de lithium entre 550° et 860° C. Mais, à partir de 550°, la réactivité de  $\text{Li}_3\text{N}$  augmente considérablement. Même dans les conditions expérimentales que nous avons choisies comme étant les moins défavorables (chauffage en atmosphère d'azote dans notre cellule en fer), il se produit une altération du nitrure, d'abord faible, puis de plus en plus profonde au fur et à mesure que la température s'élève.

Aussi les résultats que nous avons obtenus au cours de cette deuxième série de mesures ne sont-ils guère reproductibles. Indiquons seulement qu'il se produit, à partir de 700°, et surtout à partir de 790°, une forte augmentation de conductivité ; à l'influence de la température se superpose alors, du fait de l'attaque de la cellule, une modification chimique du corps en expérience.

<sup>(22)</sup> A. SMEKAL, *Z. tech. Phys.*, 1927, 8, 561.

ELECTROLYSE DU NITRURE DE LITHIUM. — L'une des caractéristiques les plus simples, et aussi les plus probantes de la conductivité ionique est sans contredit l'électrolyse qui, dans ce cas, accompagne le passage d'un courant continu. Nous avons donc tenté, pour compléter les résultats déjà obtenus au sujet de la structure de  $\text{Li}_3\text{N}$ , de mettre en évidence l'électrolyse de ce composé.

Nos expériences ont été effectuées à des températures comprises entre  $480^\circ$  et  $550^\circ$ , suffisamment élevées pour que puissent passer des courants appréciables, assez basses toutefois pour que nous n'ayons pas à redouter l'altération du nitrure. La cellule en fer que nous avons déjà utilisée aux mesures de conductivité nous a servi également de cellule électrolytique; par le tube B (fig. 2) pouvait arriver de l'azote

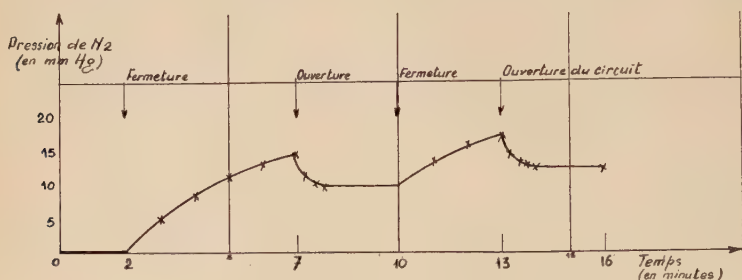


Fig. 4. — Electrolyse de  $\text{Li}_3\text{N}$ .

pur et sec; le tube C était relié à une trompe à vapeur de mercure, ainsi qu'à un manomètre permettant la mesure des faibles pressions.

La cellule ayant été remplie d'azote, nous y disposions le nitrure de lithium pulvérisé, que nous pressions fortement entre le fond et l'électrode intérieure. Nous la portions ensuite à la température souhaitée et y faisons un vide aussi poussé que possible. La communication avec la trompe était alors interrompue; le manomètre indiquait une pression très faible, de l'ordre du dixième de millimètre de mercure, qui se maintenait constante tant que le nitrure n'était traversé par aucun courant. Dès l'établissement de celui-ci, par contre, la pression augmentait, assez notablement au début, par exemple de 5 mm Hg en 1 minute, puis de moins en moins vite. Le courant étant coupé, et la température maintenue invariable, la pression baissait de quelques millimètres de mercure, puis demeurait constante. Elle recommençait à croître, dès que l'on rétablissait le courant.

Les résultats que nous avons obtenus au cours d'une série de mesures sont indiqués par le graphique de la figure 4.

Toutes précautions utiles ayant été prises pour soustraire le nitrure utilisé à l'action de la vapeur d'eau (qui donnerait l'électrolyte  $\text{LiOH}$ )

et l'analyse ultérieure qui en était faite montrant au surplus qu'il n'avait pas subi d'altération, l'augmentation de pression qui accompagnait le passage du courant continu à travers la cellule ne pouvait être due qu'à une libération d'azote par électrolyse de  $\text{Li}_3\text{N}$ . Il est facile de vérifier qu'il se produit en même temps un dépôt de lithium sur la cathode. Celle-ci étant constituée par exemple par l'électrode centrale, il suffit, à la fin d'une expérience, de la plonger dans l'eau pour qu'il se produise un dégagement d'hydrogène.

La diminution de pression que nous avons toujours observée après l'ouverture du circuit électrique était vraisemblablement due à une recombinaison partielle de l'azote et du lithium libérés. C'est sans doute cette même recombinaison qui faisait que dans nos expériences l'accroissement de pression, pour une intensité de courant constante, n'était pas, ainsi qu'il apparaît sur la figure 4, proportionnel au temps, et aussi qu'il demeurait toujours inférieur à celui que l'on pouvait calculer par application de la loi de Faraday.

..

Nous avons enfin constaté qu'au cours de l'électrolyse du nitrure de lithium, les électrodes se polarisent très nettement. Après l'ouverture du circuit, il subsistait en effet entre elles une différence de potentiel que nous avons mesurée, à l'aide de notre potentiomètre, par la méthode d'opposition. Nous l'avons toujours trouvée, immédiatement après la suppression du courant, comprise entre 0,73 et 0,85 V.

Elle ne pouvait avoir une origine thermoélectrique, car elle décroissait en circuit ouvert, rapidement d'abord, puis plus lentement, et s'annulait en une dizaine de minutes. Dans notre cellule, les électrodes étaient d'ailleurs trop rapprochées pour qu'il existe entre elles une différence notable de température, et les deux couples opposés  $\text{Fe}$ ,  $\text{Li}_3\text{N}$  —  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{Fe}$  ne pouvaient que s'équilibrer d'une manière à peu près parfaite. La différence de potentiel que nous avons mesurée est donc bien une force électromotrice de polarisation.

..

Les résultats que nous avons obtenus, tant par nos mesures de conductivité électrique que par nos expériences en courant continu sont donc parfaitement concordants. En accord, au surplus, avec la structure cristalline de  $\text{Li}_3\text{N}$  <sup>(10)</sup> <sup>(23)</sup>, ils établissent sans ambiguïté le caractère salin du nitrure de lithium, c'est-à-dire l'existence dans ce composé de l'ion  $\text{N}^{3-}$ .

<sup>(23)</sup> E. ZINTL et G. BRAUER, *Z. Elektrochem.*, 1935, **41**, 102.

## DEUXIÈME PARTIE

## Recherches sur l'existence d'un ion carbone.

## Chapitre III.

Historique. Conductivité électrique de l'acétylène dissous dans l'eau, dans l'acétone, dans l'ammoniac liquide.

Bien qu'il soit certain que l'ion carbone, s'il existe, ne peut jouer qu'un rôle peu important dans la chimie de l'élément, il était intéressant, au point de vue théorique, de le rechercher dans les composés où, *a priori*, son existence est la plus probable. C'est pourquoi de nombreux auteurs ont étudié, à ce point de vue, soit l'acétylène, soit les acétylures et les carbures alcalins et alcalino-terreux.

Berthelot <sup>(24)</sup> <sup>(25)</sup> <sup>(26)</sup> <sup>(27)</sup>, le premier, a montré qu'en faisant agir l'acétylène, soit sur un métal alcalin (Na, K), soit sur certains sels de métaux lourds (Cu — I, Ag — I, Au — I), on obtenait des dérivés de substitution de ce composé, dans lesquels l'hydrogène était, en totalité ou en partie, remplacé par un métal.

Keiser <sup>(28)</sup> <sup>(29)</sup> a déterminé les formules exactes du carbure d'argent, du carbure cuivreux, du carbure mercurique et, pour la première fois, a insisté sur le fait que l'hydrogène de l'acétylène a un caractère acide.

Harpf <sup>(30)</sup>, bientôt après, établit un parallèle entre l'acétylène  $C_2H_2$  et l'acide fluorhydrique  $H_2F_2$ , compare les acétylures  $MHC_2$  aux fluorures acides  $MHF_2$ , et les carbures neutres  $M_2C_2$  aux fluorures neutres  $M_2F_2$ .

Jones et Allen <sup>(31)</sup> <sup>(32)</sup> <sup>(33)</sup> pensent que les solutions aqueuses d'acétylène doivent conduire le courant électrique. Ils obtiennent pour

<sup>(24)</sup> M. BERTHELOT, *Ann. Chem.*, 1866, **139**, 150.

<sup>(25)</sup> M. BERTHELOT, *Ann. Chim.*, 1866 [4], **9**, 385.

<sup>(26)</sup> M. BERTHELOT, *Bull. Soc. Chim.*, 1866 [2], **5**, 182.

<sup>(27)</sup> M. BERTHELOT, *C. R. Acad. Sci.*, 1866, **62**, 455.

<sup>(28)</sup> E. H. KAISER, *Amer. Chem. J.*, 1892, **14**, 285.

<sup>(29)</sup> E. H. KAISER, *Amer. Chem. J.*, 1893, **15**, 535.

<sup>(30)</sup> A. HARPF, *Chem. Ztg.*, 1896, **20**, 439.

<sup>(31)</sup> H. C. JONES et C. R. ALLEN, *Amer. Chem. J.*, 1896, **18**, 375.

<sup>(32)</sup> H. C. JONES et C. R. ALLEN, *Chem. News*, 1896, **74**, 18.

<sup>(33)</sup> H. C. JONES et C. R. ALLEN, *Z. Elektrochem.*, 1896, **3**, 108.

les conductivités moléculaires des valeurs considérables, de l'ordre de 150, et concluent à une forte dissociation électrolytique de  $C_2H_2$ .

Bredig et Usoff <sup>(34)</sup> montrent que les mesures de Jones et Allen sont grossièrement erronées : les solutions aqueuses pures d'acétylène sont très peu conductrices, et ne peuvent avoir qu'un caractère acide extrêmement faible.

Skossarewsky <sup>(35)</sup> <sup>(36)</sup> choisissant comme solvant l'ammoniac liquide, étudie également la dissociation électrolytique de l'acétylène et de ses dérivés métalliques. Pour l'acétylène, à  $-45^\circ$  et pour un volume occupé par la molécule-gramme égal à  $1080\text{ cm}^3$ , il obtient une conductivité moléculaire très faible, égale à 0,0018. Ses expériences sur les acétylures sont demeurées qualitatives, et n'ont porté que sur  $NaHC_2$  : il a observé l'existence d'une force électromotrice de polarisation, la libération de sodium à la cathode et, à l'anode, le dégagement de petites quantités d'hydrocarbures gazeux.

Guntz et Benoit <sup>(37)</sup>, dans des expériences sur lesquelles nous reviendrons, effectuent l'électrolyse du carbure de lithium dissous soit dans l'hydruure  $LiH$  fondu, soit dans le mélange  $KCl$ ,  $LiCl$ ,  $LiH$  également fondu, et obtiennent à l'anode un abondant dépôt de carbone amorphe. Ils indiquent de même que les carbures alcalino-terreux se dissolvent dans les hydrures correspondants et y paraissent ionisés en leurs éléments.

Antropoff et Müller <sup>(38)</sup> mesurent, en courant alternatif, la conductivité électrique du carbure de sodium et du carbure de lithium solides, aux températures inférieures à celle pour laquelle ces corps commencent à se décomposer ( $270^\circ$  pour  $Na_2C_2$ ,  $330^\circ$  pour  $Li_2C_2$ ). Les valeurs qu'ils obtiennent pour la conductivité spécifique sont du même ordre de grandeur que pour les sels typiques. En courant continu, d'autre part, apparaît une force électromotrice de polarisation de l'ordre de 0,3 V. et la loi de Faraday peut être approximativement vérifiée. Aussi Antropoff et Müller considèrent-ils  $Li_2C_2$  et  $Na_2C_2$  comme de véritables sels.

Enfin, Stackelberg <sup>(39)</sup> <sup>(40)</sup>, étudiant à l'aide des rayons X la structure cristalline des carbures métalliques, conclut à la nature ionique des carbures alcalins et alcalino-terreux.

\*  
\* \*

<sup>(34)</sup> G. BREDIG et A. USOFF, *Z. Elektrochem.*, 1896, **3**, 116.

<sup>(35)</sup> M. SKOSSAREWSKY, *C. R. Acad. Sci.*, 1914, **159**, 769.

<sup>(36)</sup> M. SKOSSAREWSKY, *J. Chim. Phys.*, 1915, **13**, 3.

<sup>(37)</sup> A. GUNTZ et G. BENOIT, *C. R. Acad. Sci.*, 1923, **176**, 970.

<sup>(38)</sup> A. V. ANTROPOFF et FR. MÜLLER, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1932, **204**, 305.

<sup>(39)</sup> M. V. STACKELBERG, *Z. Elektrochem.*, 1931, **37**, 542.

<sup>(40)</sup> M. V. STACKELBERG, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 1934, **27**, 53.



Les travaux précédents se rapportent tous, on le voit, à l'acétylène et aux dérivés de substitution qu'il donne avec l'argent, les métaux alcalins et le calcium.

L'attention, en effet, avait été attirée sur le fait que, d'une part, l'hydrogène de l'acétylène est facilement remplaçable par un métal et que, d'autre part, le carbure d'argent  $\text{Ag}_2\text{C}_2$ , les acétylures et les carbures alcalins et alcalino-terreux, comme d'ailleurs  $\text{Cu}_2\text{C}_2$ , et celui des carbures de magnésium qui a pour formule  $\text{MgC}_2$ , sont facilement hydrolysés par l'eau ou par les acides étendus avec libération d'acétylène pur. C'est dans ces composés que l'existence de l'ion  $\text{C}_2^{2-}$  semblait la plus probable.

Rappelons toutefois que l'hydrolyse du carbure de magnésium  $\text{Mg}_2\text{C}_3$ , comparable à celle des carbures alcalins et alcalino-terreux en ce sens qu'elle fournit principalement du propyne  $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{CH}$ , a fait penser à l'existence de l'ion  $\text{C}_3^{4-}$ . Le fait que le carbure de béryllium  $\text{Be}_2\text{C}$  et celui d'aluminium  $\text{Al}_4\text{C}_3$  sont hydrolysés avec libération du seul méthane a suggéré de même qu'ils pourraient contenir l'ion  $\text{C}^{4-}$ .

Cependant, l'hydrogène du méthane, comme celui du groupement  $\text{CH}_3$  du propyne, étant incomparablement moins mobile que celui de l'acétylène, nous avons été conduit, comme nos devanciers, à rechercher l'ion carbone, soit dans l'acétylène lui-même, soit dans les acétylures et carbures alcalins et alcalino-terreux. Nous avons tenté de compléter par des mesures de conductivité électrique les expériences qui étaient demeurées qualitatives, et aussi de soumettre à ces mesures des composés différents de ceux qui avaient déjà été étudiés.

Nous avons tout d'abord déterminé la conductibilité électrique de solutions saturées d'acétylène dans l'eau, l'acétone et l'ammoniac liquide. Si l'on met à part les travaux manifestement erronés de Jones et Allen <sup>(31)</sup> <sup>(32)</sup> <sup>(33)</sup>, les deux premiers types de solutions n'avaient encore fait l'objet d'aucune mesure ; le troisième, comme nous l'avons vu, a été étudié par Skossarewski <sup>(35)</sup> <sup>(36)</sup> mais il nous a paru intéressant de confronter nos résultats à ceux obtenus par cet auteur.

#### PURIFICATION DE L'ACÉTYLÈNE. PRÉPARATION DES SOLUTIONS SATURÉES.

— Nous avons, pour toutes nos expériences, utilisé l'acétylène commercial, après lui avoir fait subir une purification soignée. Les vapeurs d'acétone, entraînées par le gaz qui sort des bouteilles du commerce, constituent l'impureté la plus abondante. Nous en condensions la plus grande partie en faisant passer l'acétylène dans un réfrigérant plongé dans le mélange alcool-neige carbonique maintenu à une température voisine de  $-78^\circ$ . Les dernières traces d'acétone étaient retenues dans des tubes à anhydride phosphorique, au contact duquel elles se transformaient en oxyde de mésityle et en phorone.

Les autres impuretés de l'acétylène sont constituées par l'ammoniac et par les combinaisons hydrogénées du soufre, de l'arsenic, du phos-

phore, du silicium, ayant échappé à la purification que subit toujours le gaz dès sa préparation, avant sa dissolution dans l'acétone. Nous les retenions par barbotage successif dans des solutions à 10 p. 100 de sulfate de cuivre, qui agissent par précipitation, puis dans des solutions oxydantes de bichromate de potassium, également à 10 p. 100. Toutes ces solutions étaient additionnées d'acide sulfurique, qui fixe  $\text{NH}_3$ . Par passage dans un tube garni de laine de verre, l'acétylène était ensuite débarrassé des fines gouttelettes qu'il aurait pu entraîner. Enfin, lorsqu'il devait être dissous dans l'acétone ou dans l'ammoniac liquide, il était soigneusement desséché sur la potasse et l'anhydride phosphorique.

Les solutions saturées nécessaires aux mesures étaient obtenues par passage prolongé dans le solvant, qui était continuellement agité, de fines bulles gazeuses. Pour le calcul des conductivités moléculaires, nous avons adopté les solubilités dans l'eau et l'acétone indiquées par les auteurs qui nous ont paru les avoir mesurées avec le plus de précision. Nous avons dû par contre, n'ayant trouvé aucune donnée à ce sujet, déterminer nous-même la solubilité de l'acétylène dans l'ammoniac liquide.

MESURES. — Pour chacune des trois solutions étudiées, nous avons mesuré la conductivité électrique du solvant pur, puis celle de la solution saturée.

1° *Solution saturée aqueuse.* — Les mesures ont été effectuées à  $12^\circ$ , sous la pression atmosphérique (75 cm de mercure).

Dans ces conditions, 100  $\text{cm}^3$  de solution saturée contiennent 123  $\text{cm}^3$   $\text{C}_2\text{H}_2$  <sup>(41)</sup> <sup>(42)</sup>. Le volume moléculaire des gaz à  $12^\circ$ , sous 75 cm de mercure étant 23 700  $\text{cm}^3$ , le volume de solution qui contiendrait une molécule-gramme d'acétylène s'élève à :

$$100 \text{ cm}^3 \times \frac{23\,700}{123} = 19\,260 \text{ cm}^3.$$

Les mesures de conductivité nous ont fourni d'autre part les résultats suivants :

conductivité électrique de l'eau bidistillée utilisée :

$$1,7 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1};$$

conductivité électrique de la solution :

$$2,9 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1};$$

<sup>(41)</sup> R. KREEMANN et H. HÖNEL, *Monatsh. Chem.*, 1913, **34**, 1091.

<sup>(42)</sup> W. MANCHOT, M. JAHRESTORFER et H. ZEPTER, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1924, **141**, 56.

conductivité due à l'acétylène :

$$(2,9 - 1,7) \times 10^{-6} = 1,2 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1};$$

ce qui donne, pour la conductivité moléculaire de  $\text{C}_2\text{H}_2$  dans les conditions précédentes :

$$\Lambda = (1,2 \times 10^{-6}) \times 19\,260 = 0,023.$$

2° *Solution saturée acétonique.* — Température :  $10^{\circ}$  ; pression : 74,5 cm de mercure.

Des mesures effectuées par divers auteurs <sup>(41)</sup> <sup>(43)</sup> <sup>(44)</sup> <sup>(45)</sup> il résulte que, dans ces conditions, 100 cm<sup>3</sup> de solution saturée contiennent 2 550 cm<sup>3</sup> d'acétylène. Le volume moléculaire des gaz étant, dans les mêmes conditions, 23 690 cm<sup>3</sup>, le volume de solution contenant une molécule-gramme  $\text{C}_2\text{H}_2$  est ainsi :

$$100 \text{ cm}^3 \times \frac{23\,690}{2\,550} = 929 \text{ cm}^3.$$

La conductivité électrique de l'acétone utilisée (pure RP, fraîchement rectifiée) était  $1,7 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Celle de la solution étant  $5,2 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , la conductivité propre à l'acétylène s'élevait à  $(5,2 - 1,7) \times 10^{-6} = 3,5 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

La conductivité moléculaire de l'acétylène dissous dans l'acétone est donc, dans les conditions ci-dessus :

$$\Lambda = (3,5 \times 10^{-6}) \times 929 = 0,003.$$

3° *Solution saturée dans l'ammoniac liquide.* — Nous avons utilisé ici, comme dans nos autres expériences comportant l'emploi d'ammoniac, celui qui nous était fourni à l'état liquide par l'Office National Industriel de l'Azote. Nous avons soin, toutefois, de vérifier son degré de pureté, et de le dessécher rigoureusement.

Pour cela, le gaz provenant des bouteilles, grossièrement desséché par passage dans des tubes à potasse solide, était de nouveau liquéfié et le liquide obtenu faisait l'objet d'une mesure de conductivité électrique. Nous ne conservons que les bouteilles pour lesquelles cette conductivité était de l'ordre de  $10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . L'ammoniac qu'elles fournissaient était d'autre part, avant son emploi, parfaitement desséché par liquéfaction sur des fragments de sodium. L'ammoniac obtenu par évaporation des solutions de sodium-ammonium était de nouveau liquéfié ; sa conductivité électrique était nettement inférieure à celle de l'ammoniac simplement desséché sur potasse.

<sup>(43)</sup> G. CLAUDE et A. HESS, *C. R. Acad. Sci.* 1897, **124**, 626.

<sup>(44)</sup> R. MÜLLER et H. KUMPFMILLER, *Z. Elektrochem.*, 1928, **34**, 70.

<sup>(45)</sup> H. P. RAUERT, *Autogene Metallbearbeit.*, 1932, **13**, 191.

a) *Solubilité de l'acétylène*. — Nous avons mesuré la solubilité de l'acétylène dans l'ammoniac liquide à  $-42^{\circ}$ , température assez inférieure au point d'ébullition du solvant ( $-33^{\circ}5$ ) pour que l'évaporation de celui-ci soit négligeable pendant la durée d'une expérience. Nous avons observé, au cours de la dissolution, une augmentation de volume du liquide sensiblement égale à 23 p. 100 du volume initial.

La solution étant saturée à  $-42^{\circ}$ , nous laissons la température s'élever progressivement, et l'ébullition de l'ammoniac se produire. Le mélange de gaz ammoniac et d'acétylène obtenu barbotait dans des laveurs contenant une solution d'acide sulfurique et de sulfate de sodium, dans laquelle  $C_2H_2$  n'est pas soluble.  $NH_3$  était retenu, tandis que  $C_2H_2$  était recueilli, sur la même solution, dans des éprouvettes graduées. A la fin de l'opération, l'acétylène restant dans l'appareil était entraîné dans les éprouvettes par un courant de gaz ammoniac. La pureté du gaz recueilli était vérifiée par absorption de celui-ci dans le chlorure cuivreux ammoniacal.

Nous avons trouvé ainsi que 100 cm<sup>3</sup> de solution saturée à  $-42^{\circ}$  sous la pression atmosphérique libéraient 6 760 cm<sup>3</sup> d'acétylène (0°, 76 cm Hg); le volume occupé par une molécule-gramme d'acétylène dissous est donc dans ces conditions :

$$100 \text{ cm}^3 \times \frac{22\,400}{6\,760} = 331 \text{ cm}^3.$$

C'est ce nombre que nous avons utilisé ci-dessous, pour calculer la conductivité moléculaire de la solution :

b) *Conductivité électrique de la solution saturée*. — Les résultats de nos mesures, effectuées à  $-42^{\circ}$ , sont les suivants :

conductivité de l'ammoniac liquide :  $0,62 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  ;

conductivité de la solution saturée :  $2,72 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

Pour calculer la conductivité propre à l'acétylène, il faut ici tenir compte de l'augmentation importante de volume qui accompagne la dissolution. Si l'on considère que les ions  $NH_4^+$  et  $NH_2^-$  provenant de l'ionisation partielle de l'ammoniac liquide, primitivement répartis dans un volume  $v$  se trouvent maintenant dans le volume  $1,23v$ , la conductivité qui doit leur être attribuée n'est plus que :

$0,62 \times 10^{-6} \times \frac{v}{1,23v} = 0,50 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . La conductivité propre à l'acétylène est donc :  $(2,72 - 0,50) \times 10^{-6} = 2,22 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , et la conductivité moléculaire :  $(2,22 \times 10^{-6}) \times 331 = 0,00073$ .

Ce résultat, du même ordre de grandeur que celui (0,0015) qui peut être déduit par extrapolation des mesures de Skossarewsky<sup>(35)</sup> <sup>(36)</sup>, lui est toutefois nettement inférieur. Cet écart doit vraisemblablement

être attribué à l'action perturbatrice énorme que peuvent avoir, dans le cas de conductivités aussi faibles, des traces d'impuretés conductrices ou même, ici, des traces d'eau.

*Interprétation des résultats obtenus.* — La conductivité moléculaire de l'acétylène décroît quand on passe de la solution aqueuse à la solution acétonique, puis à la solution dans l'ammoniac liquide. Elle n'a toujours qu'une valeur très petite, ce qui montre que dans les solvants étudiés  $C_2H_2$  est extrêmement peu ionisé ; il ne peut, par conséquent, être considéré que comme un acide très faible.

#### Chapitre IV.

### Conductivité électrique des solutions d'acétylure de sodium dans l'ammoniac liquide.

**PRÉPARATION DE L'ACÉTYLURE DE SODIUM.** — Nous l'avons effectuée par la méthode de Moissan <sup>(46)</sup> <sup>(47)</sup> : action de l'acétylène sur le métal dissous dans l'ammoniac liquide. La figure 5 représente l'appareil que

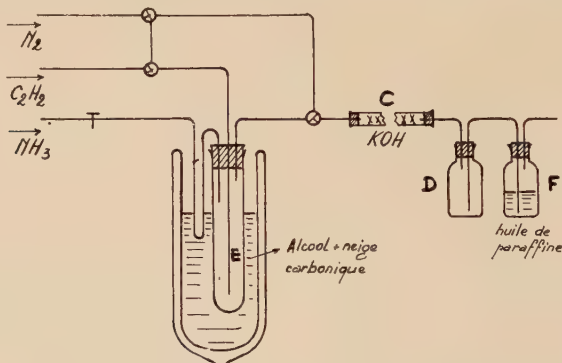


Fig. 5. — Préparation de l'acétylure de sodium.

nous avons monté à cet effet, et qui permet de faire arriver à volonté dans l'éprouvette-laboratoire E de l'azote, de l'acétylène, ou du gaz ammoniac.

Le sodium, dont le spectre d'arc et le spectre d'étincelle haute fré-

<sup>(46)</sup> H. MOISSAN, *C. R. Acad. Sci.*, 1898, **127**, 911.

<sup>(47)</sup> H. MOISSAN, *Bull. Soc. Chim.*, 1899 [3], **21**, 911



quence ne comportaient les raies d'aucun métal étranger, était découpé, sous du benzène anhydre, en cubes de 10 mm d'arête environ, rapidement égoutté, puis introduit dans l'éprouvette-laboratoire qui avait été, au préalable, remplie d'azote à la température ordinaire. Le benzène apporté par le sodium était éliminé par léger chauffage en courant d'azote. L'éprouvette était ensuite progressivement refroidie ; sa température étant devenue inférieure à  $-33^{\circ}5$ , le courant d'azote était dérivé et remplacé dans E par un courant de gaz ammoniac, qui se liquéfiait. Ce gaz parcourait tout d'abord un tube en U dont la partie inférieure plongeait dans le mélange réfrigérant. Il était ainsi refroidi avant d'arriver au contact du sodium, ce qui évitait la formation d'amidure.

Le courant d'azote était maintenu, tout au moins pendant quelques minutes, dans le tube à potasse et les flacons de sûreté. Le début de la liquéfaction de l'ammoniac s'accompagne en effet d'un notable abaissement de pression dans l'éprouvette E, ce qui provoquerait, si l'on n'y prenait garde, une rentrée d'air dans l'appareil, et par suite l'oxydation d'une partie de sodium. La circulation d'azote n'étant pas interrompue, il ne peut se produire qu'un appel de ce gaz, ce qui est sans inconvénient ; la liquéfaction du gaz ammoniac s'effectue sans risques d'altération du métal, qui est progressivement dissous.

Le volume de la solution bleu intense obtenue étant jugé suffisant (100 cm<sup>3</sup> environ pour 2 g de sodium) et un courant d'azote passant comme précédemment dans le tube à potasse et les flacons de sûreté, l'arrivée du gaz ammoniac était interrompue, puis l'acétylène amené à barboter dans la solution. La réaction qui se produit alors :



est exothermique. Le dégagement de chaleur qui l'accompagne, calculé à partir des données de Matignon <sup>(48)</sup>, de Mixter <sup>(49)</sup>, de Wartenberg et Krause <sup>(50)</sup>, est important et égal à 100,5 kcal. L'acétylène doit donc arriver assez lentement, de manière à éviter tout échauffement local. Quant à la circulation d'azote, elle est nécessaire pour compenser l'abaissement de pression qui a lieu dans l'éprouvette lorsque le gaz ammoniac cesse d'y arriver et qui, sans cette précaution, entraînerait soit une rentrée d'air, soit une aspiration trop brutale de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

Au bout d'un temps en général assez long, la coloration de la solution s'atténue en même temps qu'il se forme un précipité blanc. La réaction terminée, ce qui se traduit par la disparition complète de toute teinte bleue, nous interrompons le courant d'acétylène, puis laissons la température s'élever jusqu'à ce que l'ammoniac entre en ébullition.

<sup>(48)</sup> C. MATIGNON, *C. R. Acad. Sci.*, 1897, **124**, 1026.

<sup>(49)</sup> W. G. MIXTER, *Ann. J. Sci.*, 1906 [4], **22**, 13.

<sup>(50)</sup> H. v. WARTENBERG et G. KRAUSE, *Z. Phys. Chem.* (Leipzig), 1930, **151**, 105.

Toute trace de liquide ayant disparu de l'intérieur de l'éprouvette, celle-ci était ramenée à la température ordinaire.

Elle contenait alors un produit cristallin, parfaitement blanc, que nous maintenions pendant 1 heure environ dans un courant d'azote, afin d'en éliminer l'ammoniac occlus. Ce corps pouvait être conservé plusieurs jours en atmosphère d'azote, sans qu'il subisse d'altération appréciable.

*Analyse de l'acétylure de sodium obtenu.* — Nous avons dosé l'azote en chauffant, en présence de soude, une prise d'essai dans l'appareil de Pregl, les produits distillés étant recueillis dans une solution HCl titrée. Nous avons vérifié ainsi que notre produit contenait moins de 1 p. 1000 d'azote, c'est-à-dire qu'il ne renfermait pratiquement ni ammoniac occlus, ni ammoniac combiné. Ce dernier point différencie nettement l'acétylure de sodium des acétylures de lithium, de calcium ou de baryum, que nous étudions plus loin.

La teneur en carbone a été déterminée à partir du volume d'acétylène libéré par hydrolyse. La solution restante servait au dosage du sodium, qui était pesé sous forme de sulfate.

Nous donnons ci-dessous les résultats de deux de nos analyses, chaque essai correspondant à une préparation différente :

$\text{NaHC}_2$  : Calc. p. 100 : Na, 47,9 ; C, 50,0. — Tr. : Na, 48,2 ; C, 50,1 ; Na, 48,1 ; C, 49,8.

Ces résultats montrent que l'acétylure de sodium étudié présente un degré satisfaisant de pureté. Il y a cependant, par rapport à la teneur théorique, un très léger excès de sodium, qui peut être attribué à la présence de faibles quantités d'amidure, de carbure ou de soude. Le dosage de l'azote donne une teneur maximum de 0,2 p. 100 en  $\text{NaNH}_2$ , qui ne saurait entraîner d'erreur sensible dans les mesures de conductivité. La soude est l'impureté qui, *a priori*, paraît devoir être la plus gênante. Cependant, nous avons apporté tous nos soins à éviter sa formation, et nous ne pensons pas qu'il ait pu s'en produire, et surtout

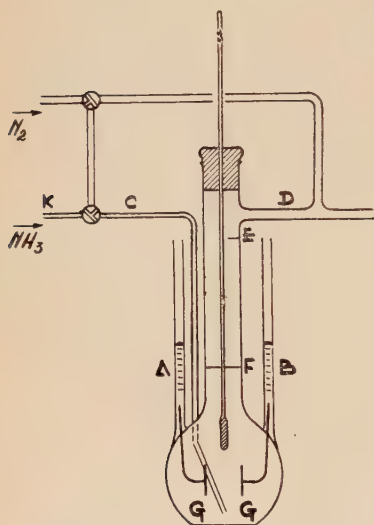


Fig. 6. — Cellule à conductivité.

s'en dissoudre (NaOH est pratiquement insoluble dans  $\text{NH}_3$  liquide) suffisamment pour fausser nos expériences. Il peut se former, en même temps que l'acétylure, une très petite quantité de carbure  $\text{Na}_2\text{C}_2$ , mais ce corps étant, comme la soude, insoluble dans l'ammoniac liquide, sa présence ne peut entraîner qu'une légère erreur par défaut dans la détermination de la conductivité électrique de l'acétylure de sodium.

*Cellule à conductivité* (fig. 6). — C'est une fiole jaugée, en Pyrex, munie de deux disques de platine G constituant les électrodes. Celles-ci peuvent être reliées au pont à corde par l'intermédiaire de mercure disposé dans les tubes A et B. Le tube C, capillaire, traverse la paroi de la fiole et débouche au voisinage du fond. Le bouchon supporte un thermomètre à alcool de précision pour basses températures.

Nous avons déterminé soigneusement le volume de cette cellule. Nous l'avons, à  $17^\circ \text{C}$  et jusqu'au trait de jauge F, trouvé égal à  $111 \text{ cm}^3$ , le thermomètre étant en place, et la division — 68 de sa tige se trouvant au niveau d'un repère E gravé sur le col de la fiole. Il était ensuite facile, connaissant le coefficient de dilatation cubique du Pyrex ( $10^{-5}$ ), de calculer le volume de la cellule pour la température à laquelle étaient effectuées les mesures.

La constante de la cellule a été mesurée à l'aide de solutions aqueuses titrées de KCl pur. Les valeurs que nous avons obtenues en utilisant les conductivités de KCl données soit par Kohlrausch et Holborn <sup>(51)</sup>, soit par Walden et Ulich <sup>(52)</sup> sont indiquées ci-dessous :

Titre de la solution KCl . . .	N/100	N/1 000	N/2 000
Constante C de la cellule . . .	0,220	0,219	0,216

La constante de la cellule diminue, comme on le sait, lorsque la dilution et donc la résistivité de la solution étalon augmentent. Pour nos calculs relatifs à la conductivité de l'acétylure de sodium, nous avons utilisé la valeur  $C=0,216$ , la conductivité des solutions que nous avons étudiées étant de l'ordre de grandeur de celle de la solution aqueuse KCl N/2 000.

Naturellement, ce nombre résulte de mesures effectuées à la température ordinaire, alors que la cellule a été utilisée à des températures beaucoup plus basses. Mais il est possible, connaissant les dimensions de la cellule, les coefficients de dilatation du Pyrex et du platine, de calculer, tout au moins d'une manière approximative, la variation relative de la constante entre la température ordinaire et  $-75^\circ$ . On

<sup>(51)</sup> F. KOHLRAUSCH et L. HOLBORN, *Das Leitvermögen der Elektrolyte*, Teubner, Leipzig, 1916.

<sup>(52)</sup> P. WALDEN et H. ULICH, *Z. Phys. Chem.* (Leipzig), 1923, **106**, 49.

trouve  $\frac{\Delta C}{C} = 2 \cdot 10^{-3}$  environ. Tenir compte d'une variation aussi faible serait, dans le cas particulier de nos mesures, parfaitement illusoire.

PRÉPARATION DES SOLUTIONS D'ACÉTYLURE DE SODIUM ET MESURE DE LEUR CONDUCTIVITÉ. — La cellule était reliée aux bouteilles d'azote et d'ammoniac comme le montre la figure 6. On y condensait, en prenant les précautions précédemment indiquées, et jusqu'à ce que les électrodes soient complètement immergées, de l'ammoniac parfaitement sec, dont on mesurait la conductivité électrique. Le nombre obtenu, qui devait être de l'ordre de  $10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  constituait en premier lieu un critère de pureté de l'ammoniac puis était, ainsi que nous le verrons, utilisé comme terme correctif.

Une quantité convenable d'acétylure de sodium fraîchement préparé était rapidement pesée en atmosphère d'azote, puis introduite dans la cellule, qui était agitée pour faciliter la dissolution. Celle-ci terminée, on faisait arriver de nouveau le gaz ammoniac auquel on mélangeait un peu d'azote qui, barbotant dans la solution, la maintenait homogène. L'arrivée des gaz était interrompue lorsque le niveau du liquide, dans la cellule, atteignait le trait de jauge F. La cause d'échauffement que constitue la liquéfaction de l'ammoniac étant alors supprimée, la solution se refroidissait de quelques degrés, et se mettait assez rapidement en équilibre de température avec le mélange réfrigérant. Il en résultait une diminution de volume qu'il fallait compenser en liquéfiant de nouveau un peu d'ammoniac.

L'affleurement du liquide au point voulu étant réalisé et le thermomètre indiquant une température constante qui, dans nos expériences, était voisine de  $-72^{\circ}$ , une première mesure de conductivité était effectuée.

La température du mélange réfrigérant était ensuite élevée progressivement par addition d'alcool; la solution se réchauffait lentement jusqu'à son point d'ébullition, en même temps qu'elle se dilatait, et que son niveau dépassait le trait de jauge. La disparition de l'excès de liquide par vaporisation de l'ammoniac demandait un certain temps, ce qui permettait à la température de la solution de devenir uniforme. Une deuxième mesure de conductivité électrique permettant le calcul du coefficient de température de la solution pouvait ainsi être effectuée, pratiquement au point d'ébullition de l'ammoniac liquide sous la pression atmosphérique.

Nous plaçant dans les conditions les plus favorables à la dissociation électrolytique de l'acétylure, nous avons fait porter nos mesures sur des solutions étendues, de faible conductivité électrique, de sorte qu'il y avait lieu, pour obtenir la conductivité propre à l'acétylure de sodium de retrancher, du nombre obtenu pour la solution, celui qui avait été trouvé pour l'ammoniac liquide au début de chaque expérience.

Cette correction, qui n'est jamais négligeable, devient importante aux grandes dilutions et diminue alors fortement la précision des résultats.

*Résultats obtenus.* — Ils figurent dans le tableau II. Comme le montre un calcul facile, l'incertitude relative sur la conductivité moléculaire de  $\text{NaHC}_2$  croît avec la dilution (elle est, dans nos expériences, 0,02 pour le volume moléculaire  $V = 176$  litres, alors qu'elle atteint 0,065 pour le volume moléculaire  $V = 10\,650$  litres).

Les conductivités moléculaires de  $\text{NaHC}_2$  dissous dans l'ammoniac liquide n'ont pas encore, aux plus grandes dilutions que nous ayons réalisées, atteint leur valeur limite, et ceci est en accord avec le fait que, comme l'ont montré expérimentalement Franklin et Kraus <sup>(53)</sup>, c'est seulement pour des volumes moléculaires très élevés (de l'ordre de 50 000 litres ou davantage) que la dissociation électrolytique peut, dans l'ammoniac liquéfié, être considérée comme totale.

Comparées aux conductivités mesurées, dans des conditions analogues, pour d'autres corps, elles apparaissent comme étant de l'ordre de grandeur de celles données par Franklin et Kraus <sup>(53)</sup> <sup>(54)</sup> pour le cyanure d'argent, le cyanure d'or, le cyanure de zinc. Elles sont par contre notablement inférieures à celles trouvées par les mêmes auteurs pour des électrolytes typiques, tels que le chlorure et le nitrate de sodium.

On peut remarquer également que les conductivités moléculaires que nous avons mesurées ( $\Lambda = 30,2$  pour  $V = 10\,650$  litres) sont très inférieures à la mobilité du seul ion  $\text{Na}^+$  que Franklin et Cady <sup>(55)</sup> ont trouvé être égale à 126,4 dans l'ammoniac liquide à  $-33^\circ 5$ .

Cela suffirait à montrer que dans ce solvant, comme nous l'avons déjà signalé par ailleurs en collaboration avec F. Gallais <sup>(56)</sup>, seule est ionisée une fraction relativement peu importante des molécules  $\text{NaHC}_2$ . L'acétylure de sodium s'y comporte donc comme un électrolyte faible.

EXPÉRIENCES D'ÉLECTROLYSE EN COURANT CONTINU. — Nous avons enfin, dans notre cellule à électrodes de platine, soumis à l'action d'un courant continu quelques solutions d'acétylure de sodium dans l'ammoniac liquide. Le courant était à peine établi que la cathode se cerclait de bleu, le sodium libéré par électrolyse apparaissant en premier lieu au voisinage des arêtes, où la densité de courant est maximum. Puis la teinte bleue ne tardait pas à recouvrir complètement celle des faces de la cathode qui recevait le courant. Sur cette face se formaient

<sup>(53)</sup> E. C. FRANKLIN et C. A. KRAUS, *Amer. Chem. J.*, 1900, **23**, 277.

<sup>(54)</sup> E. C. FRANKLIN et C. A. KRAUS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1905, **27**, 191.

<sup>(55)</sup> E. C. FRANKLIN et H. P. CADY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1904, **26**, 499.

<sup>(56)</sup> E. MASDUPUY et F. GALLAIS, *C. R. Acad. Sci.*, 1951, **232**, 1935.



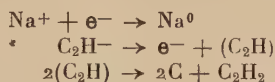
TABLEAU II. — Conductivité électrique de  $\text{NaHC}_2$  dissous dans  $\text{NH}_3$  liquide.

Conductivité de $\text{NH}_3$ liquide : $\gamma_1 \cdot 10^6$	Température	Volume moléculaire V (en litres) des solutions	$\bar{V}$	Conductivité des solutions : $\gamma_2 \cdot 10^6$	Conductivité propre à l'acétyleure : ( $\gamma_2 \cdot \gamma_1$ ) $\cdot 10^6$	Conductivité $\Lambda$ moléculaire $\Lambda$	Température	Volume moléculaire V (en litres) des solutions	$\bar{V}$	Conductivité des solutions : $\gamma_2 \cdot 10^6$	Conductivité propre à l'acétyleure : ( $\gamma_2 \cdot \gamma_1$ ) $\cdot 10^6$	Conductivité $\Lambda$ moléculaire $\Lambda$	Coefficient de température : $\alpha \cdot 10^3$
0,35	— 72°5	176,3	13,3	51,6 <sub>0</sub>	51,2 <sub>5</sub>	9,0 <sub>4</sub>	— 33°5	176,4	13,3	73,1 <sub>5</sub>	72,8 <sub>0</sub>	12,8	0,89
0,30	— 72°	385,9	19,6	26,0 <sub>0</sub>	25,7 <sub>0</sub>	9,0 <sub>2</sub>	»	386,1	19,6	36,6 <sub>0</sub>	36,3 <sub>0</sub>	14 0	0,88
0,37	— 73°	612,8	24,7	18,5 <sub>3</sub>	18,1 <sub>6</sub>	11,1	»	613,1	24,7	25,6 <sub>8</sub>	25,3 <sub>1</sub>	15,5	0,83
0,36	— 74°5	862	29,3	13,7 <sub>2</sub>	13,3 <sub>8</sub>	11,5	»	862	29,3	19,7 <sub>8</sub>	19,3 <sub>0</sub>	16,7	0,89
0,39	— 72°5	1 168	34,2	11,8 <sub>4</sub>	11,4 <sub>5</sub>	13,4	»	1 168	34,2	16,3 <sub>8</sub>	15,9 <sub>7</sub>	18 7	0,83
0,37	— 72°5	2 610	51,1	6,3 <sub>5</sub>	5,9 <sub>8</sub>	15,6	»	2 611	51,1	8,7 <sub>8</sub>	8,4 <sub>1</sub>	21,9	0,86
0,35	— 73°	4 438	66,6	4,4 <sub>1</sub>	4,0 <sub>6</sub>	18,0	»	4 440	66,6	5,9 <sub>8</sub>	5,6 <sub>0</sub>	24,8	0,80
0,37	— 73°	10 650	103	2,2 <sub>2</sub>	1,8 <sub>6</sub>	19,8	»	10 650	103	3,2 <sub>1</sub>	2,8 <sub>4</sub>	30,2	1,06

ensuite de véritables houppes, d'où partaient des filaments bleus se dirigeant vers l'anode. Toute coloration disparaissait par agitation de la cellule. Il y avait sans doute alors recombinaison du sodium avec l'acétylène formé à l'anode du fait de l'électrolyse et dissous aussitôt dans l'ammoniac liquide.

A l'anode, on pouvait observer un noircissement du platine, dû à un dépôt de carbone, ainsi qu'un dégagement gazeux extrêmement réduit, beaucoup trop faible pour que nous ayons pu recueillir et analyser les gaz formés.

Il semble qu'au cours de cette électrolyse se produisent les réactions simples suivantes :



et qu'on puisse ainsi conclure à l'existence, dans l'acétylure de sodium, de l'ion  $[\text{C}_2\text{H}]^-$ .

### Chapitre V.

#### Acétylure de lithium ammoniacal.

##### Conductivité électrique de ses solutions dans l'ammoniac liquide.

Nous avons préparé l'acétylure de lithium par la méthode de Moissan <sup>(46)</sup> <sup>(47)</sup> et opéré exactement comme nous l'avons indiqué pour l'acétylure de sodium. Notons seulement que lorsqu'on fait barboter l'acétylène dans la solution bleue de lithium, on obtient une solution limpide, incolore, d'acétylure dans l'ammoniac liquide à des concentrations pour lesquelles on aurait, dans le cas du sodium, un abondant précipité. Cela montre que, contrairement à ce qu'indique Moissan <sup>(47)</sup>, mais en accord avec les travaux de K. N. et B. K. Campbell <sup>(57)</sup>, l'acétylure de lithium est plus soluble que celui de sodium dans l'ammoniac liquide.

Se basant sur la masse du composé qu'il prépare à partir d'une quantité déterminée de lithium, et sur le volume d'acétylène libéré lors de l'hydrolyse de ce composé, Moissan <sup>(47)</sup> attribue à l'acétylure de lithium la formule  $\text{Li}_2\text{C}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $2\text{NH}_3$ .

Par contre, K. N. et B. K. Campbell <sup>(57)</sup> indiquent que le produit qu'ils obtiennent par la méthode de Moissan ne contient pas d'ammoniac, et les résultats de leurs analyses correspondent à la formule

<sup>(57)</sup> K. N. CAMPBELL et B. K. CAMPBELL, *Proc. Indian Acad. Sci.*, 1940, **50**, 123.

$\text{LiHC}_2$ , 1,7  $\text{Li}_2\text{C}_2$ . Ce corps évoluerait spontanément à la température ordinaire et, au bout de 4 jours, sa composition pourrait être représentée par  $\text{LiHC}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{C}_2$ . Outre qu'une telle transformation paraît improbable, les auteurs semblent avoir négligé et les dosages d'azote, et la mesure du volume d'acétylène libéré lors des opérations d'hydrolyse.

Nos propres analyses étaient conduites de la façon suivante : le produit fraîchement préparé, blanc, bien cristallisé, était, à la température ordinaire, maintenu pendant quelques minutes en courant d'azote, en vue de l'élimination de l'ammoniac occlus. Il était ensuite décomposé en atmosphère d'azote par quelques centimètres cubes d'alcool absolu. Nous évitions ainsi l'incandescence et la carbonisation partielle, entraînant une diminution notable du volume d'acétylène libéré, que l'on observe toujours lorsque le corps est traité par l'eau. Il se produisait cependant une vive réaction ; l'acétylène libéré était débarrassé, par barbotage dans quelques centimètres cubes d'acide sulfurique à 20 p. 100, des traces d'ammoniac qu'il aurait pu entraîner, puis son volume était mesuré, ce qui permettait de calculer la teneur en carbone de l'acétylène analysé. Le mélange restant dans la fiole d'attaque, joint à l'acide utilisé pour le lavage de  $\text{C}_2\text{H}_2$ , servait au dosage du lithium (pesé sous forme de sulfate) et à celui de  $\text{NH}_3$  (titré par alcalimétrie après distillation en présence de soude).

Voici les nombres que nous avons obtenus à partir de deux préparations effectuées à des époques de l'année différentes, où la température moyenne du laboratoire était respectivement  $15^\circ$  et  $24^\circ$ .

A  $15^\circ$  : Tr. p. 100 : C, 57,2 ; Li, 21,8 ;  $\text{N}_2$ , 16,7 ;  $\text{NH}_3$ , 20,3. — A  $24^\circ$  : Tr. p. 100 : C, 60,3 ; Li, 25,8 ;  $\text{N}_2$ , 9,5 ;  $\text{NH}_3$ , 11,5.

Ils diffèrent notablement d'un essai à l'autre, mais permettent cependant des comparaisons intéressantes. Ils se distinguent des résultats de K. N. et B. K. Campbell par des teneurs en lithium plus faibles, et surtout en ce qu'ils font apparaître une forte proportion d'azote, sous forme d'ammoniac (nous n'avons pu mettre en évidence ni cyanamide, ni cyanure de lithium). Ils s'écartent aussi beaucoup des pourcentages :

(C : 49,0 ; Li : 14,2 ;  $\text{N}_2$  : 28,6 ;  $\text{NH}_3$  : 34,7)

qui correspondent à la formule donnée par Moissan.

Si nous traduisons nos résultats par des formules analogues à celle de Moissan, les deux échantillons dont nous donnons ci-dessus la composition sont respectivement représentés par :

$\text{Li}_2\text{C}_2$  ; 0,49  $\text{C}_2\text{H}_2$  ; 0,76  $\text{NH}_3$  (à  $15^\circ$ ) et  $\text{Li}_2\text{C}_2$  ; 0,37  $\text{C}_2\text{H}_2$  ; 0,36  $\text{NH}_3$  (à  $24^\circ$ ).

On voit que les teneurs en acétylène et en ammoniac sont très inférieures à celles indiquées par Moissan.

Mais il est préférable d'adopter, pour traduire les compositions centésimales, la formulation suivante :

0,49  $\text{LiHC}_2$  ; 0,25  $\text{Li}_2\text{C}_2$  ; 0,38  $\text{NH}_3$  (préparé à 15°)

et :

0,37  $\text{LiHC}_2$  ; 0,31  $\text{Li}_2\text{C}_2$  : 0,18  $\text{NH}_3$  (préparé à 24°)

qui fait intervenir, dans chaque cas, une quantité de lithium correspondant sensiblement à un atome-gramme (l'acétylure de Moissan correspondrait à la formule  $\text{LiHC}_2, \text{NH}_3$ ).

Il paraît certain, en effet, que la méthode de préparation utilisée conduit primitivement à l'acétylure  $\text{LiHC}_2$  combiné à de l'ammoniac (vraisemblablement en proportions équimoléculaires, ainsi que l'avait indiqué Moissan), et que cet acétylure, stable tant qu'il reste en solution, n'est pas alors mélangé de carbure  $\text{Li}_2\text{C}_2$ . Ce dernier point résulte en particulier du fait que, comme l'ont montré K. N. et B. K. Campbell, la solution obtenue par action de l'acétylène sur le lithium dissous dans l'ammoniac liquide réagit sur les halogénures alcoyliques en donnant les produits  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$  sans aucune trace des corps  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$  qui se formeraient nécessairement si le carbure  $\text{Li}_2\text{C}_2$  était présent dans la solution.

Quant aux substances que nous avons analysées, elles sont le résultat de la décomposition spontanée et progressive que subit l'acétylure de lithium ammoniacal au cours de son isolement, c'est-à-dire pendant l'évaporation de l'ammoniac liquide et le réchauffement du résidu jusqu'à la température ordinaire. Cette décomposition s'accompagne, comme le montrent nos formules, et comme il est facile de le vérifier expérimentalement, d'un départ d'acétylène et d'ammoniac. Son importance varie d'un essai à l'autre ; elle est d'autant plus poussée que la température moyenne du laboratoire est plus élevée.

D'après Moissan (<sup>47</sup>) elle se poursuivrait, à la température ordinaire et en courant d'hydrogène, jusqu'au carbure  $\text{Li}_2\text{C}_2$ , mais cette affirmation est sans aucun doute erronée. Ni en courant d'hydrogène, ni dans le vide, ni à chaud, Antropoff et Müller (<sup>38</sup>) n'ont pu réaliser la transformation complète de l'acétylure en carbure. Ils obtenaient, dans les cas les plus favorables, un mélange d'environ 80 p. 100  $\text{Li}_2\text{C}_2$  et 20 p. 100  $\text{LiHC}_2$ .

Par chauffage à 120° dans le vide de la trompe à vapeur de mercure, nous avons obtenu nous-même un mélange analogue contenant 82 p. 100 de  $\text{Li}_2\text{C}_2$  avec 17,6 p. 100 de  $\text{LiHC}_2$ , 0,4 p. 100 d'ammoniac et observé, aux températures plus élevées, une altération notable des corps en expérience.

CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE DES SOLUTIONS D'ACÉTYLURE DE LITHIUM DANS L'AMMONIAC LIQUIDE. — Nous avons utilisé, pour la mesurer, la cellule qui nous avait déjà servi dans le cas de l'acétylure de sodium. Mais le

fait que  $\text{LiHC}_2$  ne peut, sans se décomposer, être séparé de son dissolvant, nous a conduit à modifier le mode opératoire.

La cellule était reliée aux bouteilles d'azote et d'ammoniac comme l'indique la figure 6 ; mais un tube supplémentaire, branché en K par l'intermédiaire d'un robinet à trois voies, permettait de la mettre également en communication avec une bouteille d'acétylène. On y condensait, jusqu'à ce que les électrodes soient complètement immergées, de l'ammoniac dont on mesurait d'abord la conductivité électrique, puis qu'on saturait d'acétylène. Une nouvelle mesure de conductivité était alors effectuée. Le nombre obtenu constituait, par la suite, un terme correctif parfois important.

Ces opérations préliminaires effectuées, la cellule et son contenu étaient refroidis jusque vers  $-72^\circ$ . Un petit cube de lithium, rapidement découpé et pesé en atmosphère de  $\text{CO}_2$  sec, qui ne l'attaque pas, était alors introduit dans la cellule. Il était aussitôt l'objet d'une attaque lente, régulière, modérée par l'effet de la basse température à laquelle la solution ammoniacale d'acétylène avait été portée, tandis que, si nous avions négligé le refroidissement préalable, la réaction aurait été incomparablement plus violente, avec échauffement local, vaporisation rapide d'une quantité notable d'ammoniac et surpression dangereuse.

L'attaque du lithium terminée, nous avions dans la cellule une solution incolore, soit limpide, soit contenant en suspension un précipité blanc, suivant que la quantité de métal introduite avait été plus ou moins grande. Nous complétions son volume jusqu'au trait de jauge, en faisant arriver par le tube C du gaz ammoniac mélangé d'acétylène dans une proportion telle que la solution soit toujours saturée en  $\text{C}_2\text{H}_2$ , et convenablement agitée. En même temps, nous laissions la température s'élever progressivement jusqu'à  $-33.5^\circ$ . L'accroissement de volume du liquide et le réchauffement entraînaient presque toujours la dissolution du précipité qui avait pu se former lors de l'attaque du lithium.

La solution limpide d'acétylure de lithium étant à la température de  $-33.5^\circ$ , et affleurant au trait de jauge, la mesure de sa conductivité électrique était effectuée.

Les résultats que nous avons ainsi obtenus sont indiqués par la courbe I de la figure 7. En ordonnées sont portées les conductivités moléculaires  $\Lambda$  et en abscisses les racines carrées des volumes  $V$  de solution contenant 1 mol.-g  $\text{LiHC}_2$ ,  $\text{NH}_3$ .

La figure 7 comporte également le début du graphique analogue (courbe II) relatif à la conductivité moléculaire à  $-33.5^\circ$  de  $\text{NaHC}_2$ . Une légère translation, parallèle à l'axe des ordonnées, de l'une des deux courbes les amènerait à être sensiblement dans le prolongement l'une de l'autre. La loi de variation de  $\Lambda$ , en fonction de  $V$ , paraît donc être la même pour les deux corps étudiés ici.



Dans la zone de volumes moléculaires commune aux deux séries de mesures, la conductivité de l'acétylure de lithium est d'environ 8 p. 100 plus faible que celle de  $\text{NaHC}_2$ . Ce résultat concorde avec ce que l'on connaît par ailleurs de la conductivité des sels de sodium et de lithium dans les divers solvants ionisants.

Enfin, nous avons soumis à l'action d'un courant continu quelques-unes de nos solutions d'acétylure de lithium. Les phénomènes observés sont ceux que nous avons déjà décrits dans le cas de l'acétylure de sodium et ils montrent de même l'existence, dans l'acétylure de lithium ammoniacal, de l'ion  $[\text{C}_2\text{H}]^-$ .

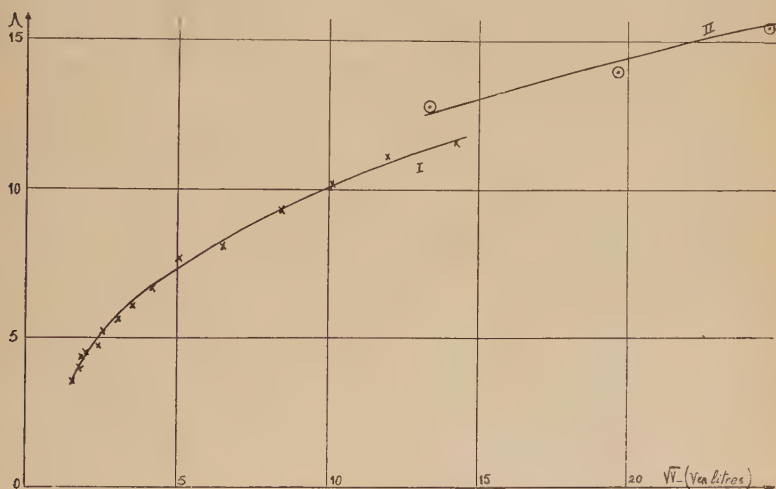


Fig. 7. — Conductivité moléculaire  $\lambda$  — 33°5 de  $\text{LiHC}_2$ ,  $\text{NH}_3$  (Courbe I) et de  $\text{NaHC}_2$  (Courbe II), dissous dans  $\text{NH}_3$  liquide.

## Chapitre VI.

### Constitution et décomposition de l'acétylure de calcium ammoniacal.

L'insolubilité dans l'ammoniac liquide des carbures neutres alcalins, comme d'ailleurs celle des acétylures et des carbures alcalino-terreux ne permet pas d'opérer, pour l'étude du caractère salin que peuvent présenter ces corps, comme nous l'avons fait pour les acétylures de sodium et de lithium. L'emploi d'une méthode analogue, avec d'autres solvants homopolaires, est également exclu du fait que les corps ci-des-

sus, ou bien ne se dissolvent pas dans ces solvants, ou bien sont attaqués par eux.

Il reste cependant deux possibilités : on peut utiliser des solvants polaires, comme l'ont fait Guntz et Benoit <sup>(37)</sup> malgré les difficultés d'interprétation de telles expériences ou, à l'exemple d'Antropoff et Müller <sup>(38)</sup>, faire porter les mesures sur les corps pris à l'état solide.

Nous avons, dans le but de les compléter si possible, repris certaines des expériences de Guntz et Benoit, mais nous n'avons pu retrouver les résultats indiqués par ces auteurs. Cet insuccès, et les difficultés d'interprétation signalées plus haut, nous ont conduit à abandonner ce type d'expériences.

Antropoff et Müller, nous l'avons vu, ont étudié les carbures neutres de sodium et de lithium. Mais ces corps ne peuvent supporter que des températures peu élevées ; les conductivités mesurées étaient faibles, les masses de métal libérées par électrolyse de l'ordre de 0,5 mg seulement, et il n'était pas possible de déceler la libération anodique du carbone.

Nous avons pensé qu'il serait possible, en prenant comme objet d'étude les carbures neutres alcalino-terreux, plus stables que les carbures alcalins, d'obtenir des résultats plus étendus et plus nets que ceux d'Antropoff et Müller.

Nous avons tout d'abord tenté d'obtenir du carbure de calcium au degré de pureté nécessaire pour nos expériences. Or, ni la réduction de CaO par le carbone, ni l'enrichissement du carbure obtenu par la méthode précédente <sup>(58)</sup> <sup>(59)</sup>, ni la combinaison directe des éléments <sup>(59)</sup> <sup>(60)</sup>, ne permettent d'obtenir un produit dont la teneur en CaC<sub>2</sub> soit supérieure à 94 p. 100.

Bredig et Kin Hsing Kou <sup>(61)</sup> ont réussi à obtenir, en vue de son étude aux rayons X, un carbure à 99 p. 100 CaC<sub>2</sub> en portant à 1300°, dans le vide, un mélange de cyanamide calcique et de carbone. Mais cette préparation présente de très nombreuses difficultés, tant pour l'obtention de la cyanamide calcique pure que pour celle du carbure et nous n'avons pu, en l'utilisant, retrouver les résultats de ses auteurs : le carbure que nous obtenions était toujours souillé de carbone et de cyanamide calcique.

Nous avons pensé, par contre, pouvoir obtenir le carbure de calcium pur nécessaire à nos mesures en utilisant la décomposition de l'acétylure de calcium ammoniacal. D'après Moissan <sup>(46)</sup> <sup>(47)</sup> ce corps, de formule CaC<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 4NH<sub>3</sub>, facile à obtenir par action de l'acétylène sur le calcium dissous dans l'ammoniac liquide subira, dès la température

<sup>(58)</sup> A. GUNTZ et H. BASSET, *C. R. Acad. Sci.*, 1905, **140**, 863.

<sup>(59)</sup> O. RUFF et E. FOERSTER, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1923, **131**, 321.

<sup>(60)</sup> E. BOTOLFSSEN, *Ann. Chim.*, 1922 [9], **18**, 28.

<sup>(61)</sup> M. A. BREDIG et KIN-HSING-KOU, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1937, **232**, 75.

ordinaire, un commencement de dissociation, en libérant un mélange d'acétylène et d'ammoniac. A  $150^{\circ}$ , sa décomposition serait complète, et conduirait au carbure de calcium pur.

Botolfsen, cependant <sup>(62)</sup> dit avoir obtenu des résultats essentiellement différents, de sorte que nous avons dû reprendre l'étude de cet acétylure. Notre travail a porté sur la possibilité d'isoler ce corps, et sur son comportement depuis  $-33^{\circ}5$  jusqu'à  $150^{\circ}$ .

*Essais d'isolement, à la température ordinaire, de l'acétylure de calcium ammoniacal.* — Nous avons utilisé, pour la préparation, le mode opératoire qui nous avait déjà permis d'obtenir les acétylures de sodium et de lithium. Nous avons cependant remplacé l'éprouvette-laboratoire par un ballon de  $250\text{ cm}^3$  muni d'un agitateur. L'action de l'acétylène sur le calcium dissous dans  $\text{NH}_3$  liquide conduit en effet à une masse blanche, beaucoup plus volumineuse que les précipités cristallins que nous avons obtenus dans le cas du sodium et du lithium.

Le courant d'acétylène ayant été maintenu jusqu'à disparition de toute coloration bleue et l'ammoniac liquide évaporé, il nous restait un produit neigeux, finement cristallisé, que nous ramenions progressivement à la température ordinaire, en atmosphère d'azote, puis soumettions à l'analyse.

Le dosage de l'azote et celui du carbone étaient effectués comme nous l'avons déjà indiqué dans le cas de l'acétylure de sodium. Le calcium, précipité sous forme d'oxalate, était ensuite dosé à l'aide d'une solution titrée de  $\text{KMnO}_4$ . Les résultats étaient utilisés à l'établissement d'une formule du type  $\text{CaC}_2$ ;  $m\text{C}_2\text{H}_2$ ;  $n\text{NH}_3$ . Nous avons obtenu ainsi :

Ca p. 100	Ca p. 100	N <sub>2</sub> p. 100	Formule correspondante
34,2	31,9	26,6	$\text{CaC}_2$ ; 0,79 $\text{C}_2\text{H}_2$ ; 2,38 $\text{NH}_3$
32,3	28,9	30,8	$\text{CaC}_2$ ; 0,87 $\text{C}_2\text{H}_2$ ; 3,04 $\text{NH}_3$
34,3	37,5	22,2	$\text{CaC}_2$ ; 0,53 $\text{C}_2\text{H}_2$ ; 1,69 $\text{NH}_3$

On voit que la composition du corps obtenu à la température ordinaire ne correspond pas à la formule  $\text{CaC}_2$ ;  $\text{C}_2\text{H}_2$ ;  $4\text{NH}_3$  indiquée par Moissan.

Cette composition varie en outre, d'un essai à l'autre, dans d'assez grandes limites. Il semble que, comme dans le cas de l'acétylure de lithium ammoniacal, nos analyses aient porté sur un produit en voie de décomposition, le corps formé dans l'ammoniac liquide étant instable, et se détruisant partiellement au cours de son isolement, puis de son réchauffement.

(62) E. BOTOLFSEN, *Ann. Chim.*, 1922 [9], 18, 14.

La transformation s'accompagne de la mise en liberté d'acétylène et de gaz ammoniac, et nous avons pensé qu'il serait possible, en déterminant les quantités de ces gaz libérées, puis en analysant le produit restant, d'établir avec certitude la composition du corps initialement formé.

Il nous a été relativement facile de mesurer le volume de l'acétylène libéré. La préparation était conduite à la manière habituelle, avec cette seule différence qu'un lent courant d'acétylène, barbotant dans le liquide, était maintenu pendant tout le temps que dure la vaporisation de l'ammoniac, précaution indispensable, comme nous le montrerons plus loin à propos de l'acétylure de baryum, si l'on veut éviter que cette vaporisation ne s'accompagne d'un commencement de dissociation du produit formé. La vaporisation terminée, le courant de  $C_2H_2$  était interrompu, l'appareil lavé par un courant d'azote, puis soumis, ainsi que le solide qu'il contenait, à un réchauffement lent. Les gaz libérés à ce stade barbotaient dans une solution d'acide sulfurique et de sulfate de sodium, qui fixe  $NH_3$  sans dissoudre  $C_2H_2$ , puis l'acétylène, mélangé d'azote, était recueilli sur une solution analogue.

La température du laboratoire une fois atteinte, l'appareil était de nouveau lavé par un courant d'azote, et le volume total des gaz recueillis mesuré. La quantité de  $C_2H_2$  contenue dans ces gaz était déterminée par absorption dans une solution de chlorure cuivreux ammoniacal.

Enfin, le produit solide restant était soumis à l'analyse.

Les résultats que nous avons ainsi obtenus montrent nettement qu'au sein de l'ammoniac liquide se forme l'acétylure  $CaC_2$ ,  $C_2H_2$ ,  $nNH_3$ , ou mieux  $Ca(HC_2)_2$ ,  $nNH_3$ , mais il ne nous a pas été possible, par contre, de déterminer avec certitude le coefficient  $n$  des formules précédentes. L'acétylure de calcium constitue en effet une masse très volumineuse et l'on ne peut, au cours de sa séparation, déterminer avec une précision suffisante le moment à partir duquel il n'est plus imprégné d'ammoniac liquide.

La décomposition de l'acétylure de calcium ammoniacal se poursuit à la température ordinaire avec libération de nouvelles quantités d'acétylène et d'ammoniac, mais elle ne conduit pas au carbure de calcium pur. C'est ainsi qu'au cours de l'un de nos essais, le corps restant après deux semaines de conservation à l'obscurité et à l'abri de l'air contenait seulement 63,1 p. 100  $CaC_2$ , avec 22,2 p. 100  $Ca(HC_2)_2$  et 14,6 p. 100  $NH_3$ . Au bout d'un temps plus long, le mélange s'altérerait en prenant une coloration d'abord jaune, puis beige, vraisemblablement par suite d'une polymérisation de l'acétylène conduisant à des produits résineux. L'altération était notablement plus rapide lorsque le produit était conservé à la lumière.

ESSAIS D'OBTENTION DE  $\text{CaC}_2$  PUR. — La dissociation de l'acétylure de calcium ammoniacal est favorisée par une élévation de température plus importante, et par le vide.

Chauffant progressivement, dans le vide de la trompe à vapeur de mercure, de l'acétylure fraîchement préparé, nous avons constaté que le dégagement d'acétylène et d'ammoniac, qui est lent à la température ordinaire, devient abondant vers  $50^\circ$ - $60^\circ$ . Nous maintenions cette température jusqu'à ce qu'il ait pratiquement cessé, puis nous chauffions de nouveau, en marquant de même un arrêt chaque fois que la libération des gaz devenait importante. Nous maintenions enfin jusqu'à cessation de tout dégagement gazeux la température maximum que nous nous étions fixée.

Le solide restant était ensuite refroidi dans le vide, placé en atmosphère d'azote, puis analysé.

A  $150^\circ$ , sous vide, nous n'avons pu dépasser une teneur de 78,5 p. 100  $\text{CaC}_2$ , avec 21,0 p. 100  $\text{Ca}(\text{HC}_2)_2$  et 0,5 p. 100  $\text{NH}_3$ . Le produit, d'autre part, s'altère et brunit dès que l'on dépasse la température de  $150^\circ$ .

Nous trouvant, ainsi, dans l'incapacité d'obtenir un échantillon de  $\text{CaC}_2$  assez pur pour qu'il puisse être soumis à des mesures significatives, nous avons tenté la préparation du carbure de baryum pur.

### Chapitre VII.

#### Préparation, constitution et décomposition de l'acétylure de baryum ammoniacal. Préparation du carbure de baryum.

Le carbure de baryum a été obtenu pour la première fois par Maquenne <sup>(63)</sup> qui faisait réagir, au rouge sombre, le carbone sur l'amalgame de baryum. Le même auteur l'a préparé également en réduisant, vers  $800^\circ$ , soit l'oxyde, soit le carbonate de baryum, par un mélange de magnésium et de carbone <sup>(64)</sup>. Il a utilisé enfin l'action du carbone sur le nitrure de baryum <sup>(65)</sup>. Ces méthodes, toutefois, ne permettent d'obtenir qu'un carbure assez impur.

Moissan <sup>(66)</sup> <sup>(67)</sup> a également préparé le carbure de baryum en rédui-

<sup>(63)</sup> L. MAQUENNE, *Bull. Soc. Chim.*, 1892 [3], 7, 366.

<sup>(64)</sup> L. MAQUENNE, *Ann. Chim.*, 1893 [6], 28, 257.

<sup>(65)</sup> L. MAQUENNE, *Ann. Chim.*, 1893 [6], 29, 223.

<sup>(66)</sup> H. MOISSAN, *Bull. Soc. Chim.*, 1894 [3], 11, 1007.

<sup>(67)</sup> H. MOISSAN, *C. R. Acad. Sci.*, 1894, 118, 683.



sant au four électrique l'oxyde de baryum par le charbon, et c'est cette méthode qui a été le plus couramment utilisée par la suite. Elle ne permet cependant d'obtenir qu'un mélange contenant au plus 90 p. 100  $\text{BaC}_2$ , et nous nous sommes demandé s'il ne serait pas possible, en utilisant comme intermédiaire l'acétylure de baryum, d'obtenir un meilleur résultat.

**PRÉPARATION DE L'ACÉTYLURE DE BARYUM.** — La seule indication bibliographique concernant l'acétylure de baryum consistait, à notre connaissance, en une remarque de K. N. et B. K. Campbell<sup>(57)</sup>, relative aux produits de sa décomposition, mais nous avons pensé que nous pourrions obtenir ce corps en appliquant au baryum la méthode déjà utilisée pour le calcium : action de l'acétylène sur le métal dissous dans l'ammoniac liquide.

Nous disposons de baryum affiné dans lequel l'analyse spectrographique n'avait décelé, comme impureté, que des traces de magnésium. Nous l'avons fait réagir dans l'appareil qui nous avait servi à la préparation de l'acétylure de calcium et qui comporte, nous l'avons vu, un ballon-laboratoire muni d'un agitateur. L'acétylure de baryum est apparu dans  $\text{NH}_3$  liquide sous la forme d'un précipité blanc, très légèrement grisâtre. Nous avons interrompu le courant de  $\text{C}_2\text{H}_2$  dès que la solution bleue de baryum a été complètement décolorée et, après évaporation de  $\text{NH}_3$ , il est resté un solide blanc neigeux, finement cristallisé qui, au cours de son réchauffement jusqu'à la température ambiante, libérait de l'acétylène et de l'ammoniac.

Le corps ainsi obtenu est extrêmement réactif. L'eau l'attaque violemment; il est alors partiellement carbonisé, et l'acétylène libéré s'enflamme spontanément. L'alcool absolu le décompose rapidement mais sans carbonisation. La chaleur libérée par la réaction est cependant suffisante pour provoquer parfois, à l'air, l'inflammation spontanée de l'alcool et de l'acétylène. Cette inflammation est évitée si l'on opère en atmosphère d'azote.

**ANALYSE DU PRODUIT OBTENU.** — Nous avons soumis à l'analyse le produit restant à la température ordinaire. Nous y avons dosé le carbone en mesurant le volume d'acétylène libéré, en atmosphère d'azote, sous l'action de l'alcool absolu préalablement saturé de  $\text{C}_2\text{H}_2$ . La solution obtenue servait au dosage du baryum, pesé sous forme de sulfate, et aussi à celui de l'azote (Distillation en présence de soude).

Nous pouvions alors traduire la composition du corps analysé par une formule  $\text{BaC}_2$ ;  $m\text{C}_2\text{H}_2$ ;  $n\text{NH}_3$ . Nous avons obtenu ainsi :

C p. 100	Ba p. 100	N <sub>2</sub> p. 100	Formule correspondante
16,7	78,4	3,7	$\text{BaC}_2$ ; 0,22 $\text{C}_2\text{H}_2$ ; 0,47 $\text{NH}_3$
19,3	77,1	2,4	$\text{BaC}_2$ ; 0,43 $\text{C}_2\text{H}_2$ ; 0,31 $\text{NH}_3$
17,3	81,6	0,6	$\text{BaC}_2$ ; 0,21 $\text{C}_2\text{H}_2$ ; 0,07 $\text{NH}_3$

Ces résultats rappellent ceux que nous avons obtenus, dans les mêmes conditions, avec le calcium, à cette différence près qu'ici les teneurs en acétylène et en ammoniac sont nettement plus faibles. Pas plus qu'avec le calcium, on n'obtient, à la température ordinaire, de composé défini, et l'on doit admettre qu'ici encore, le produit analysé résulte d'une décomposition partielle, mais importante que subit, pendant son isolement, puis son réchauffement, le corps primitivement formé dans l'ammoniac liquide.

Nous avons cherché à déterminer la formule de ce dernier corps, travail qui, à notre connaissance, n'avait jamais été effectué, en mesurant les volumes d'acétylène et d'ammoniac libérés au cours de son réchauffement et en analysant ensuite le solide restant.

Le volume de l'acétylène était déterminé ainsi que nous l'avons vu à propos de l'acétylure de calcium ammoniacal.

Les corps utilisés pour nos deux premiers essais étaient préparés comme nous l'avons indiqué précédemment, c'est-à-dire que le courant d'acétylène était interrompu dès que s'était décolorée la solution bleue de baryum dans l'ammoniac. Dans ces conditions, nous avons trouvé qu'à 1 mol.-g  $\text{BaC}_2$  étaient combinées respectivement 0,35 et 0,46 mol.-g  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Ces résultats ne correspondent pas à l'acétylure  $\text{BaC}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $n\text{NH}_3$  qui serait l'analogue des acétylures de lithium et de calcium.

Nous avons alors repris nos expériences en maintenant l'ammoniac liquide saturé en acétylène jusqu'à la fin de son évaporation : le courant de  $\text{C}_2\text{H}_2$  était conservé jusqu'à obtention de l'acétylure sec. Grâce à cette précaution, nous avons vérifié, au cours de trois essais, qu'à 1 mol.-g  $\text{BaC}_2$  à — 33°5 étaient combinées respectivement 0,97, 0,97, 0,99 mol.-g  $\text{C}_2\text{H}_2$ , ce qui montre sans ambiguïté que dans l'ammoniac liquide s'était formé l'acétylure  $\text{BaC}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $n\text{NH}_3$  ou mieux  $\text{Ba}(\text{HC}_2)_2$ ,  $n\text{NH}_3$ .

Dans nos premiers essais, par contre, l'acétylène dissous dans  $\text{NH}_3$  liquide au cours de la préparation de l'acétylure s'était dégagé dès le début de l'évaporation de l'ammoniac. Il en était résulté un commencement de décomposition de l'acétylure, et nos mesures avaient porté sur un produit qui était déjà en voie de dissociation.

Quant au coefficient  $n$  des formules précédentes, il a été déterminé de la façon suivante : le baryum ayant été totalement transformé en acétylure, l'ammoniac liquide était évaporé lentement. Dès que le produit restant paraissait parfaitement sec, le ballon-laboratoire, maintenu à — 33°5, était rapidement lavé par un courant d'azote, puis relié à un groupe de six flacons disposés l'un à la suite de l'autre, de telle sorte que les gaz échappés du ballon doivent les traverser successivement.

Après un premier flacon de sûreté venaient deux absorbeurs contenant un excès d'acide sulfurique 2N, un nouveau flacon de sûreté, un nouvel absorbeur à acide sulfurique 2N, enfin un flacon de garde contenant simplement de l'eau. Le dernier absorbeur permettait de vérifier

que les deux premiers avaient bien retenu tout l'ammoniac libéré par l'acétylure au cours de sa décomposition.

Le mélange réfrigérant dans lequel plongeait le ballon-laboratoire était ensuite très lentement réchauffé jusqu'à la température ambiante, puis le tout était abandonné pendant plusieurs heures, jusqu'à ce que la transformation de l'acétylure soit devenue très lente.  $\text{NH}_3$  resté dans l'atmosphère du ballon et du premier flacon de sûreté était alors entraîné dans les absorbeurs par un nouveau courant d'azote, après quoi nous dosions la totalité de l'ammoniac qui avait été fixé par l'acide sulfurique. Enfin, le produit solide restant dans le ballon était analysé.

Nous avons constaté ainsi, au cours de trois essais, qu'à 1 mol.-g  $\text{BaC}_2$  à — 33°5 étaient combinées respectivement 3,82, 3,77, 3,85 mol.-g  $\text{NH}_3$ .

La principale difficulté de ces expériences est l'appréciation du moment exact où l'évaporation de l'ammoniac liquide est terminée : on n'observe pas de discontinuité dans le dégagement de  $\text{NH}_3$ , mais seulement un changement de teinte du solide qui, du gris clair, passe au blanc.

Cependant, si on rapproche les résultats précédents de ceux que nous avons déjà rapportés relativement à l'acétylène combiné, il apparaît nettement qu'au sein de l'ammoniac liquide prend naissance le composé  $\text{BaC}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $4\text{NH}_3$  ou mieux encore  $\text{Ba}(\text{HC}_2)_2$ ,  $4\text{NH}_3$  analogue à l'acétylure de calcium ammoniacal préparé par Moissan.

Le léger défaut d'ammoniac qui apparaît dans nos résultats tient au fait que nous attendions toujours, avant de commencer les mesures, que le produit restant semble parfaitement sec ; nous perdions ainsi une petite quantité de  $\text{NH}_3$  combiné.

*Décomposition de l'acétylure de baryum ammoniacal et préparation du carbure.* — A la température ordinaire, la décomposition de l'acétylure de baryum ammoniacal progresse avec le temps. C'est ainsi que le corps fraîchement préparé  $\text{BaC}_2$  ; 0,21  $\text{C}_2\text{H}_2$  ; 0,07  $\text{NH}_3$  ou mieux 0,79  $\text{BaC}_2$  ; 0,21  $\text{Ba}(\text{HC}_2)_2$  ; 0,07  $\text{NH}_3$  était devenu, au bout de 2 jours, 0,88  $\text{BaC}_2$  ; 0,12  $\text{Ba}(\text{HC}_2)_2$  ; 0,05  $\text{NH}_3$  et, au bout de 4 jours, 0,91  $\text{BaC}_2$  ; 0,09  $\text{Ba}(\text{HC}_2)_2$  ; 0,04  $\text{NH}_3$ .

Il y a diminution de la teneur en  $\text{Ba}(\text{HC}_2)_2$  et  $\text{NH}_3$ , tandis que la proportion de  $\text{BaC}_2$  augmente. Cette décomposition demeure cependant incomplète ; elle ne permet guère de dépasser la teneur de 90 p. 100 en  $\text{BaC}_2$ , ce qui correspond sensiblement à la dernière des formules ci-dessus. D'autre part, le mélange ne tarde pas à s'altérer assez profondément, surtout à la lumière, en prenant une coloration d'abord jaune, puis brune.

On facilite considérablement la décomposition de l'acétylure de baryum ammoniacal en le chauffant dans le vide. Le dégagement d'acétylène et d'ammoniac, très lent à la température ordinaire, devient abondant vers 50°. Il est pratiquement terminé à 120° si le chauffage

est progressif et le vide suffisant (trompe à vapeur de mercure, par exemple).

Le solide restant, refroidi dans le vide, peut être conservé quelque temps en atmosphère d'azote. C'est un corps blanc, très divisé, extrêmement réactif, qui s'enflamme immédiatement au contact de l'eau. L'alcool absolu, en présence d'air, l'attaque avec incandescence ; celle-ci peut cependant être évitée, dans la plupart des cas, si l'on fait agir l'alcool absolu en atmosphère d'azote.

C'est cette dernière action que nous avons utilisée pour l'analyse du produit, l'alcool ayant été au préalable saturé d'acétylène pour éviter la cause d'erreur due à la dissolution de  $C_2H_2$ .

Voici, à titre d'exemple, deux des résultats que nous avons obtenus :

BaC <sub>2</sub> p. 100	Ba(HC <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> p. 100	NH <sub>3</sub> p. 100	Total
96,4	1,9	0,7	99,0
97,1	1,8	0,2	99,1

Les échantillons analysés contenaient, outre le carbure, l'acétylure et l'ammoniac, environ 1 p. 100 d'impuretés constituées vraisemblablement par de l'oxyde de baryum et par les traces de magnésium contenues dans le métal que nous avons utilisé.

Nous n'y avons décelé ni cyanure, ni cyanamide.

..

La décomposition de l'acétylure de baryum ammoniacal conduit donc à des mélanges contenant, dans les cas les plus favorables, 97 p. 100 BaC<sub>2</sub>. On obtient ainsi, comme nous l'avons déjà signalé par ailleurs <sup>(68)</sup>, le carbure de baryum plus pur que par toute autre méthode de préparation.

Ce carbure est malheureusement très sensible à l'action de la chaleur, et nous n'avons pu le soumettre aux mesures de conductivité électrique que nous avons tout d'abord envisagées. Il se décompose, en atmosphère d'hydrogène, dès que l'on dépasse la température de 150°, prenant une teinte d'abord brune, puis noire. Il se décompose également, parfois avec incandescence, lorsqu'on le chauffe dans le vide au-dessus de 150°, en donnant un produit gris, plus ou moins foncé, contenant du carbone libre et très fortement pyrophorique.

(68) E. MASDUPUY et F. GALLAIS, *C. R. Acad. Sci.*, 1951, **232**, 1837.



## TROISIÈME PARTIE

## Sur les siliciures de lithium.

*Chapitre VIII.*

## Historique, préparation, méthode d'analyse et résultats.

Moissan <sup>(69)</sup> <sup>(70)</sup> a, pour la première fois, en 1902, obtenu un siliciure de lithium en faisant réagir dans le vide, entre 400° et 500°, le silicium très divisé sur un excès de lithium. L'excès de métal était ensuite éliminé par distillation dans le vide, au-dessous de 500°, pour éviter la dissociation du siliciure. Moissan obtenait ainsi une masse cristalline, bleu-violet foncé, très hygroscopique, violemment décomposée par l'eau liquide avec production d'un gaz spontanément inflammable à l'air. Par contre, l'action de la vapeur d'eau à la température ordinaire, lente et progressive, ne donnait lieu qu'à un dégagement d'hydrogène, et les constituants du siliciure pouvaient être dosés dans le résidu de cette attaque. Les résultats obtenus conduisaient avec une bonne approximation (1,4 p. 100) à admettre l'existence du composé  $\text{Li}_6\text{Si}_2$ .

Osborg <sup>(71)</sup> <sup>(72)</sup>, chauffant dans le vide, à des températures nettement supérieures à 600°, des mélanges en proportions très variables de silicium et de lithium, obtint des masses solides, dures, homogènes, d'apparence métallique, pouvant être maintenues pendant plusieurs heures au-dessus de 600°, sans qu'il se produise une diminution appréciable de leur teneur en lithium : les éléments demeuraient dans les proportions mêmes que l'on avait choisies pour la préparation.

Les produits ainsi obtenus, dont la teneur en lithium allait de 25 à 60 p. 100, avaient toujours sensiblement les mêmes propriétés : très sensibles à l'action de l'eau liquide, ils n'étaient cependant pas hygroscopiques, et l'air ne les attaquait que très lentement. Ils se distinguaient nettement du siliciure de Moissan, et Osborg considère que ce sont des alliages, sans indiquer toutefois la signification précise qu'il donne à ce terme.

<sup>(69)</sup> H. MOISSAN, *C. R. Acad. Sci.*, 1902, **134**, 1083.

<sup>(70)</sup> H. MOISSAN, *Bull. Soc. Chim.*, 1902 [3], **27**, 1203.

<sup>(71)</sup> H. OSBORG, *Trans. Electrochem. Soc.*, 1935, **66**, 91.

<sup>(72)</sup> H. OSBORG, *Monograph on lithium*, Electrochemical Society, New York, 1935.



Enfin Dodero <sup>(73)</sup> <sup>(74)</sup>, par électrolyse de mélanges fondus de silicate et de fluorure de lithium, obtint à la cathode des alliages formés de silicium libre (dont la proportion pouvait varier entre 6 et 60 p. 100) et d'un composé de silicium et de lithium. Il attribua la présence du silicium libre à une décomposition partielle du siliciure. Pour éviter celle-ci, il effectua des électrolyses de courte durée, avec une cathode refroidie par un courant d'eau et il aspira, dès sa formation, le produit cathodique. Les corps qu'il obtint ainsi avaient les propriétés du siliciure de Moissan; le rapport du nombre d'atomes de silicium combiné et du nombre d'atomes de lithium y fut trouvé égal à 0,391, 0,375, 0,332 et Dodero conclut à leur identité avec le siliciure  $\text{Li}_6\text{Si}_2$ .

Cependant, les deux premières valeurs obtenues pour le rapport précédent s'écartent, l'une de 16 p. 100, l'autre de 12 p. 100, de la valeur théorique 0,333. D'autre part, Dodero n'indique pas s'il a, dans les substances analysées, recherché et éventuellement dosé le lithium qui aurait pu ne pas y être combiné au silicium.

Ses travaux, comme ceux d'Osborg, montrent que l'union du silicium et du lithium doit être relativement complexe. Toutefois, ses préparations et celles d'Osborg ayant été effectuées dans des conditions plus ou moins différentes de celles choisies par Moissan, nous avons repris les expériences de ce dernier, dans l'espoir d'obtenir le siliciure  $\text{Li}_6\text{Si}_2$  à un degré de pureté nous permettant des mesures de conductivité électrique.

..

Dans nos premières expériences, nous avons naturellement fait réagir lithium et silicium, mélangés d'une façon aussi homogène que possible, suivant les proportions indiquées par la formule  $\text{Li}_6\text{Si}_2$ . Le produit que nous obtenions ainsi contenait toujours du silicium libre, qui se retrouvait inaltéré après décomposition du siliciure par l'eau. Il devait donc, si la formule donnée par Moissan est exacte, contenir également du lithium qui n'avait pas réagi, et qu'il fallait, soit éliminer, soit doser.

Moissan, nous l'avons vu, éliminait le lithium en excès par distillation dans le vide au-dessous de 500°. Nous avons tenté d'utiliser ce procédé, mais il ne nous a pas permis, pas plus qu'à Osborg, qui dépassait cependant la température de 600°, d'abaisser d'une manière notable la teneur en lithium total de nos produits. Ce résultat négatif est vraisemblablement en rapport avec la très faible tension de vapeur du lithium : 0,0022 mm Hg à 490° C <sup>(75)</sup> <sup>(76)</sup>; 0,05 mm Hg à 630° C <sup>(77)</sup>.

<sup>(73)</sup> M. DODERO, *Thèse*, Grenoble, 1937.

<sup>(74)</sup> M. DODERO, *Bull. Soc. Chim.*, 1939 [5], **6**, 212.

<sup>(75)</sup> A. BOGROS, *C. R. Acad. Sci.*, 1930, **191**, 322.

<sup>(76)</sup> A. BOGROS, *C. R. Acad. Sci.*, 1930, **191**, 560.

<sup>(77)</sup> A. KRÖNER, *Ann. Phys.*, 1913 [4], **40**, 450.

Nous avons également tenté la dissolution par l'ammoniac liquide du lithium non combiné, mais l'élimination complète du métal libre nécessite de nombreux lavages d'un produit divisé, dont il est à peu près impossible d'éviter l'altération.

En raison de l'impossibilité pratique d'éliminer le lithium en excès sans altérer le siliciure, il devenait indispensable, pour établir la constitution de ce dernier corps, de déterminer à partir d'une même prise d'essai les quantités de silicium et de lithium qui s'étaient combinées, et celles qui étaient demeurées à l'état libre.

Or, un tel résultat ne pouvait être obtenu par la méthode d'analyse qu'utilisait Moissan. Cet auteur, faisant agir la vapeur d'eau sur le siliciure, mesurait le volume d'hydrogène dégagé, puis dosait LiOH et SiO<sub>2</sub> formés. Il n'indique pas qu'il ait obtenu un résidu de silicium. Quant au volume d'hydrogène recueilli, il ne pouvait donner aucune indication sur l'état dans lequel se trouvait le lithium.

Il suffit en effet de comparer les réactions :

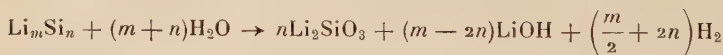


et :



pour se rendre compte que des masses égales de siliciure et de lithium libèrent le même volume d'hydrogène ( $2\text{Li} = 14$  ;  $\text{Li}_6\text{Si}_2 = 98 = 14 \times 7$ ).

Il est remarquable que cela reste vrai quelle que soit la formule du siliciure. Si l'on a, par exemple :



on voit, la masse moléculaire du siliciure étant  $7m + 28n = 14 \left(\frac{m}{2} + 2n\right)$ , que la molécule-gramme d'hydrogène est encore libérée par 14 g de siliciure. Ce résultat subsiste, comme il est facile de le vérifier, si  $m < 2n$ .

Osborg, pour sa part, s'est contenté de doser la totalité du silicium et du lithium contenus dans ses préparations.

Dodero, enfin, indique deux méthodes possibles d'analyse. L'une d'elles présente le grave inconvénient de nécessiter l'emploi de deux prises d'essai. Dans l'autre, dont nous nous sommes fortement inspiré, le produit à analyser est lentement désagrégé à l'air humide. On évite ainsi la formation d'hydrogène silicié, qui entraînerait une perte en silicium, et l'on peut, à partir d'un seul échantillon, doser le silicium libre, le silicium combiné, et le lithium total. Mais aucune de ces deux méthodes ne permet le dosage, pourtant indispensable, du lithium libre.

N'ayant trouvé nous-même aucun moyen d'effectuer directement cette détermination, nous avons pensé qu'il fallait, tout en laissant le siliciure inaltéré, faire entrer l'excès de lithium dans un composé défini susceptible d'être dosé ensuite avec précision. Un tel résultat nous a semblé pouvoir être atteint par action de l'azote à une température supérieure à  $400^{\circ}$ , c'est-à-dire dans les conditions où ce gaz se combine rapidement au lithium pour donner quantitativement le nitrure  $\text{Li}_3\text{N}$ . Cela nous a conduit à compliquer légèrement le mode de préparation de nos produits, que nous avons obtenus de la façon suivante :

Silicium et lithium réagissaient dans un creuset cylindrique en nickel disposé à la partie inférieure d'une longue éprouvette en silice, chauffée dans un four électrique à résistance muni d'un régulateur de température, et fermée à sa partie supérieure par un bouchon que traversaient deux tubulures. L'une de celles-ci établissait la communication avec une trompe à vapeur de mercure ; par l'autre, on pouvait faire arriver, suivant les besoins, soit de l'anhydride carbonique, soit de l'azote.

Au début d'une préparation, l'éprouvette-laboratoire était d'abord vidée de l'air qu'elle contenait, puis emplie de  $\text{CO}_2$  soigneusement desséché.

Une des principales difficultés consistait alors à diviser suffisamment le lithium, tout en évitant son attaque par l'azote et la vapeur d'eau de l'air. Cette opération, qui est assez délicate, s'est avérée indispensable. Bien que la température atteinte au cours de la préparation soit très supérieure au point de fusion du métal, si l'épaisseur des morceaux de lithium atteint 2 mm, ceux-ci ne se combinent parfois au silicium qu'en surface ; ils conservent leur forme et, en leur milieu, le métal n'a pratiquement pas réagi.

Nous avons divisé le lithium dans l'anhydride carbonique sec. Dans certaines expériences, il était découpé en minces lamelles puis, à partir de celles-ci, en petits cubes ou en fins bâtonnets. Dans d'autres, il était râpé sur une lime à bois, qui était d'ailleurs assez rapidement « graissée ».

Nous le mélangions en proportions variables, comme nous le verrons plus loin, avec du silicium finement pulvérisé, pur à 99.9 p. 100 ; le mélange était placé dans le creuset en nickel, puis le vide était fait dans l'éprouvette de quartz, qui était ensuite progressivement chauffée. Le régulateur maintenait la température pendant 2 heures à  $450^{\circ}$ , puis pendant 1 heure à  $480^{\circ}$ , après quoi l'éprouvette-laboratoire était remplie d'azote débarrassé d'oxygène et parfaitement desséché, puis abandonnée au refroidissement. Cette introduction d'azote fixait sous forme de nitrure le lithium non combiné, et en permettait ultérieurement le dosage.

Nous avons dû naturellement vérifier que, dans nos expériences, l'azote se fixait sur la totalité du lithium libre, mais n'altérait pas les

siliciures qui avaient pu se former. Dans ce but, le produit d'une préparation était grossièrement pulvérisé, puis homogénéisé. Une première prise d'essai servait au dosage du nitrure de lithium. Une deuxième était reportée à  $480^{\circ}$  en atmosphère d'azote. Un nouveau dosage montrait que ce traitement n'avait pratiquement pas augmenté la teneur en azote du produit.

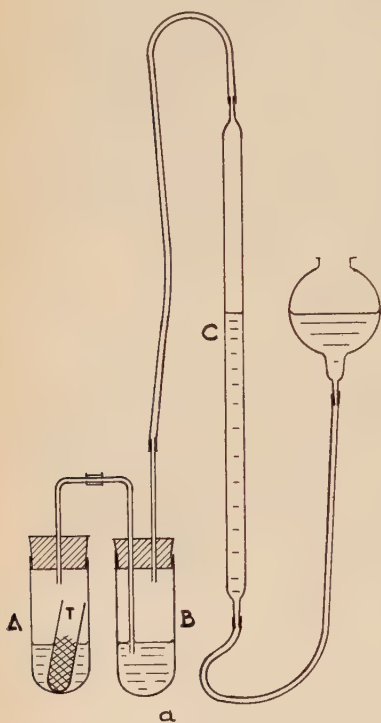


Fig. 8.

Analyse du siliciure de lithium.

Du creuset en nickel, nous retirions une masse compacte assez friable, à cassure cristalline, de coloration violet foncé. Nous l'avons analysée en utilisant, pour son attaque, le dispositif représenté par la figure 8. Les éprouvettes A et B contenaient respectivement de l'eau et de l'acide chlorhydrique sensiblement 2N. La prise d'essai, placée dans le tube T, y était par conséquent soumise à l'action de la vapeur d'eau. La décomposition du ou des siliciures de lithium donnait, comme nous l'avons vu, de la lithine, du silicate de lithium et de l'hydrogène. Celui-ci était recueilli dans la colonne verticale graduée C, et son volume était mesuré. Quant à l'action de la vapeur d'eau sur le nitrure de lithium que nous avons fait se former, elle donnait, en plus de la lithine, de l'ammoniac, qui était totalement retenu dans les éprouvettes A et B.

L'attaque de la prise d'essai se poursuivait ainsi, à la température ordinaire, pendant une dizaine de jours. Nous l'accélérons et la complétons ensuite en élevant la température de l'eau, dans l'éprouvette A, d'abord vers  $50^{\circ}$ , puis vers  $60^{\circ}$ , jusqu'à ce que cesse tout dégagement gazeux.

Le résidu de cette attaque était versé dans  $10\text{ cm}^3$  d'acide chlorhydrique concentré, auquel nous ajoutions également les liquides restant dans les éprouvettes A et B, puis les eaux de rinçage.

La solution ainsi obtenue contenait en suspension le silicium libre,

ainsi qu'une partie de la silice formée au cours des traitements qui précèdent. Elle était chauffée au bain-marie pendant une dizaine de minutes, puis filtrée. Le reste de la silice était insolubilisé à la façon habituelle, puis retenu sur le filtre déjà utilisé.

Dans le nouveau filtrat, nous dosions l'ammoniaque par semi-micro-distillation, après l'avoir déplacée par la soude. Cette ammoniaque provenant de l'hydrolyse de  $\text{Li}_3\text{N}$ , nous déterminions ainsi la proportion du lithium qui ne s'était pas combiné au silicium. Le lithium total étant dosé, dans le même filtrat, sous forme de sulfate, nous obtenions, par différence, la masse du lithium combiné au silicium.

Quant au contenu du filtre (silicium libre et silice), il était calciné, puis pesé. Il était ensuite traité par une solution tiède de potasse. La masse du silicium libre s'obtenait à partir du volume d'hydrogène recueilli. Celle de la silice s'obtenait par différence, et nous en déduisions la masse du silicium qui s'était combiné au lithium.

*Résultats obtenus.* — Les produits que nous avons analysés provenaient de préparations différentes, pour lesquelles le rapport nombre d'atomes-gramme Li/nombre d'atomes-gramme Si caractérisant le mélange initial de lithium et de silicium avait les valeurs suivantes :

N° de l'essai . . . . .	1	2	3	4	5
N. at./g Li . . . . .		2,98	2,00	3,00	3,00
N. at./g Si . . . . .				3,00	2,94

(on voit que c'est seulement dans l'essai n° 2 que les proportions choisies s'écartaient notablement de celles qui correspondent à la formule  $\text{Li}_6\text{Si}_2$  indiquée par Moissan).

Nous avons obtenu ainsi les résultats qui figurent dans le tableau III. Les nombres de ce tableau permettraient de calculer facilement la composition qu'avaient les prises d'essai avant la fixation de l'azote sur le lithium non combiné.

TABLEAU III. — *Analyse du siliciure de lithium.*

N° de l'essai	p. 100 Si non combiné	p. 100 Si combiné au lithium	p. 100 $\text{Li}_3\text{N}$	p. 100 Li combiné au silicium	Total	N. at.-g Li comb. N. at.-g Si comb.
1	2	60,9	4,5	32,2	99,6	2,11
2	0,7	61,0	3,9	34,1	99,7	2,23
3	5,1	59,3	4,2	31,0	99,6	2,09
4	14,7	49,2	4,1	31,8	99,8	2,58
5	2,4	56,8	5,4	35,1	99,7	2,47

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS. — 1° Dans aucune des prises d'essai, la combinaison des éléments n'est complète. Dans l'une d'elles la pro-



portion de silicium libre atteint presque 15 p. 100. et si le pourcentage du lithium non combiné apparaît relativement faible, cela tient essentiellement au choix qui a été fait des échantillons analysés. Par suite de la difficulté qu'il y a à diviser le lithium, les produits que nous avons obtenus n'étaient en effet jamais tout à fait homogènes et, voulant vérifier s'il était possible d'obtenir un siliciure pur, nous avons choisi nos prises d'essai parmi les fragments qui agissaient le plus violemment sur l'eau et qui présentaient le plus nettement la coloration violet foncé indiquée par Moissan. Mais d'autres fragments contenaient, comme nous l'avons constaté, une plus grande proportion de nitrure de lithium et, par conséquent, de métal non combiné au silicium.

2° Le rapport  $\frac{\text{Nombre d'atomes-gramme Li combiné}}{\text{Nombre d'atomes-gramme Si combiné}}$  varie, pour les échantillons analysés, entre 2,1 et 2,6. Il est toujours très différent, et pratiquement indépendant du rapport  $\frac{\text{Nombre d'atomes-gramme Li}}{\text{Nombre d'atomes-gramme Si}}$  qui définit le mélange d'éléments utilisé pour la préparation.

Il ne correspond pas, d'autre part, à la formule  $\text{Li}_6\text{Si}_2$  indiquée par Moissan. Par contre, ses valeurs rejoignent certaines de celles (2,55 ; 2,66) que l'on peut tirer des expériences de Dodero précédemment citées <sup>(73)</sup> <sup>(74)</sup> (Dodero donne les rapports inverses : 0,391 et 0,375).

3° Les amples variations de ce rapport paraissent peu compatibles avec l'existence d'un seul composé défini.

Par ailleurs, la seule action de l'eau, très violente, et s'accompagnant de la production d'un gaz spontanément inflammable à l'air, suffit à montrer que le produit étudié a des propriétés foncièrement différentes de celles des éléments, lithium et silicium, qui le constituent. Il ne peut donc être formé de simples solutions solides, et on doit admettre qu'il renferme deux ou plusieurs composés.

Nous n'avons pu obtenir de certitude quant au nombre et à la nature de ces combinaisons, mais il paraît assez légitime, étant données les analogies que présentent par ailleurs le lithium et le calcium, de penser qu'il existe également un certain parallélisme entre les siliciures de ces deux métaux.

Or, les siliciures  $\text{CaSi}_2$  et  $\text{Ca}_2\text{Si}_2$  sont bien connus, et ont été préparés presque purs, mélangés à de faibles quantités de silicium non combiné <sup>(75)</sup>. Quant à  $\text{Ca}_3\text{Si}_2$ , bien que son existence ait été mise en doute par Wöhler et Müller <sup>(76)</sup>, d'autres auteurs, en particulier Bürger <sup>(77)</sup>, Hackspill <sup>(80)</sup>, Hönigschmid <sup>(81)</sup> <sup>(82)</sup>, affirment l'avoir préparé.

<sup>(75)</sup> L. WÖHLER et F. MÜLLER, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1921, **120**, 49.

<sup>(76)</sup> A. BÜRGER, *Thèse*, Bâle, 1907.

<sup>(80)</sup> L. HACKSPILL, *Bull. Soc. Chim.*, 1908 [4], **3**, 619.

<sup>(81)</sup> O. HÖNIGSCHMIDT, *Monatsh. Chem.*, 1909, **30**, 497.

<sup>(82)</sup> O. HÖNIGSCHMIDT, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1910, **66**, 414.

Les composés  $\text{Ca}_2\text{Si}_2$  et  $\text{Ca}_3\text{Si}_2$  sont violemment attaqués par l'eau et par les acides étendus avec production de siliciures d'hydrogène spontanément inflammables, et d'un résidu blanc de silice hydratée. Par contre, la décomposition de  $\text{CaSi}_2$ , soumis à l'action des mêmes réactifs, s'accompagne d'un dégagement régulier d'hydrogène, sans qu'il y ait formation d'hydrogène silicié spontanément inflammable. Le résidu de cette attaque est d'autre part un produit oxygéné, dont la coloration varie du jaune à l'orangé, que Wöhler et Müller <sup>(78)</sup> considèrent comme le résultat de l'oxydation par l'eau, puis de la polymérisation du silicoacétylène  $\text{Si}_2\text{H}_2$ , et auquel ils ont donné le nom de « Silikon ».

Les produits que nous avons obtenus à partir du silicium et du lithium étant décomposés par l'eau et les acides étendus à la façon de  $\text{Ca}_2\text{Si}_2$  et de  $\text{Ca}_3\text{Si}_2$ , sans que nous ayons jamais observé la formation d'un résidu coloré, le rapport  $\frac{\text{Nombre d'atomes-gramme Li combiné}}{\text{Nombre d'atomes-gramme Si combiné}}$  étant d'autre part toujours compris entre 2 et 3 (tableau III), nous nous croyons fondé à interpréter nos résultats de la façon suivante : dans les conditions expérimentales indiquées par Moissan, et contrairement à ce que pensait cet auteur, l'union directe des éléments ne permet pas de préparer  $\text{Li}_6\text{Si}_2$  pur ; elle conduit à un mélange qui doit contenir essentiellement, et en proportions variables, les siliciures  $\text{Li}_4\text{Si}_2$  et  $\text{Li}_6\text{Si}_2$ , correspondant respectivement aux siliciures de calcium  $\text{Ca}_2\text{Si}_2$  et  $\text{Ca}_3\text{Si}_2$ . Ce mélange contient également du lithium et du silicium non combinés.

A titre d'indication, nous avons, en utilisant les nombres du tableau III, calculé les proportions respectives de  $\text{Li}_4\text{Si}_2$  et de  $\text{Li}_6\text{Si}_2$  qui, si nos conclusions sont exactes, doivent exister dans les produits que nous avons analysés. Les résultats obtenus figurent dans le tableau suivant :

N° de l'essai	p. 100 Si non combiné	p. 100 Li non combiné	p. 100 $\text{Li}_4\text{Si}_2$	p. 100 $\text{Li}_6\text{Si}_2$	Total
1	2	2,7	82,65	12,25	99,6
2	0,7	2,4	70,95	25,55	99,6
3	5,2	2,5	82,35	9,45	99,5
4	14,9	2,5	31,20	51,10	99,7
5	2,4	3,3	45,60	48,30	99,6

Nous n'avons pas entrepris l'étude systématique, vraisemblablement complexe, des facteurs dont dépend la formation privilégiée, à partir des éléments, de chacun des siliciures de lithium, dont nous nous proposons d'ailleurs de tenter ultérieurement la préparation à partir de composés appropriés.

Nous n'avons pas, non plus, effectué les mesures de conductivité électrique que nous nous étions primitivement donné pour but, la présence dans le mélange de quantités notables de silicium et de lithium libres ne permettant pas l'interprétation des résultats que nous aurions pu éventuellement obtenir.

### *Chapitre IX.*

#### **Action de l'eau et de l'acide chlorhydrique sur les siliciures de lithium. Etude des gaz formés.**

Nous n'avons pas étudié d'une manière systématique les propriétés des produits que nous avons préparés, l'intérêt d'une telle étude étant restreint par le fait que nous n'avons pu isoler des corps purs. Nous nous sommes volontairement limité aux réactions susceptibles d'être utilisées dans nos analyses, et à celles qui pouvaient donner naissance à des siliciures d'hydrogène, c'est-à-dire, pratiquement, à l'action de l'eau et à celle de l'acide chlorhydrique.

Les siliciures de lithium résistent parfaitement à l'action de l'air sec. Nous en avons conservé pendant un an, en exsiccateur, sur  $P_2O_5$ , sans qu'ils présentent la moindre trace d'altération. L'air humide, par contre, les décompose lentement.

L'action de l'eau liquide est très violente et pratiquement instantanée. Il se forme un gaz qui s'enflamme spontanément à l'air, brûle avec de nombreuses et fortes crépitations, et sur la composition duquel nous reviendrons plus loin. Le silicate et l'hydroxyde de lithium qui prennent également naissance se dissolvent dans l'eau.

On peut, comme l'avait déjà observé Moissan, modérer cette attaque en remplaçant l'eau par une solution aqueuse, soit de glycérine, soit de soude. Dans les deux cas, la réaction est lente; elle ne donne plus de gaz spontanément inflammable, mais seulement de l'hydrogène. Nous n'avons pu, cependant, utiliser cette action pour l'analyse des produits que nous avons préparés, la présence de la glycérine étant très gênante pour le dosage du lithium, et celle de la soude interdisant pratiquement ce même dosage.

L'action de l'acide chlorhydrique, étendu ou concentré, est, comme celle de l'eau liquide, extrêmement vive. Elle conduit au même gaz, spontanément inflammable, dont il nous a paru intéressant, pour les raisons suivantes, de préciser la composition.

De même que le silicoéthane  $\text{Si}_2\text{H}_6$  correspond au siliciure  $\text{Li}_6\text{Si}_2$ , il semble qu'à  $\text{Li}_4\text{Si}_2$  doive correspondre le silicoéthylène  $\text{Si}_2\text{H}_4$  dont l'existence, au surplus, a parfois été mentionnée.

Ainsi, Lebeau <sup>(83)</sup> <sup>(84)</sup> ayant attaqué par l'acide chlorhydrique du siliciure de magnésium vraisemblablement obtenu par combinaison directe des éléments dans les proportions correspondant à la formule  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , condensa les siliciures d'hydrogène formés, puis les sépara par distillation fractionnée. Il isola ainsi un liquide ne bouillant sous la pression atmosphérique qu'à une température supérieure à  $+60^\circ\text{C}$ . Ce corps, très difficile à manier, s'enflammait spontanément à l'air en donnant de fortes explosions. Lebeau put en recueillir une quantité suffisante pour tenter une analyse et, bien qu'au cours de celle-ci il ait eu à déplorer quelques pertes d'hydrogène, les résultats qu'il obtint le conduisirent à penser que le liquide étudié était le silicoéthylène.

Wöhler et Müller <sup>(78)</sup> mentionnent en outre que  $\text{Si}_2\text{H}_4$  doit se former conformément à la réaction :



lorsqu'on traite le monosiliciure de calcium  $\text{Ca}_2\text{Si}_2$  par l'acide chlorhydrique. Toutefois, ils ne semblent pas l'avoir vérifié.

Par contre, Stock et Somiesky <sup>(85)</sup> <sup>(86)</sup> étudiant, comme l'avait fait Lebeau, les siliciures d'hydrogène qui prennent naissance quand on traite le siliciure de magnésium par l'acide chlorhydrique, n'ont obtenu aucune trace de silicoéthylène.

Il était donc intéressant de rechercher s'il ne serait pas possible d'obtenir  $\text{Si}_2\text{H}_4$  (mélangé à  $\text{Si}_2\text{H}_6$  et à de l'hydrogène) en décomposant par  $\text{HCl}$  les produits que nous avons préparés. La séparation éventuelle du silicoéthylène ne semblait pas devoir présenter de difficulté : le point d'ébullition que lui attribue Lebeau, et qui est supérieur à  $60^\circ$ , est en effet notablement plus élevé que celui du silicoéthane, ce dernier corps bouillant d'après Lebeau à  $-7^\circ$  et d'après Stock et Somiesky <sup>(86)</sup> comme aussi d'après Wintgen <sup>(87)</sup> à  $-15^\circ$ .

Nous avons réalisé l'attaque dans les conditions généralement indiquées comme étant les plus favorables à la production des siliciures d'hydrogène : température voisine de  $50^\circ$ , et emploi d'acide chlorhydrique à 10 p. 100, les siliciures métalliques étant progressivement ajoutés à l'acide. Afin d'éviter l'inflammation spontanée des gaz produits, l'appareil utilisé était, avant chaque expérience, soigneusement purgé d'air par circulation d'azote.

<sup>(83)</sup> P. LEBEAU, *C. R. Acad. Sci.*, 1909, **148**, 43.

<sup>(84)</sup> P. LEBEAU, *Bull. Soc. Chim.*, 1909 [4], **5**, 89.

<sup>(85)</sup> A. STOCK, *Ber.*, 1917, **50**, 175.

<sup>(86)</sup> A. STOCK et C. SOMIESKY, *Ber.*, 1916, **49**, 111.

<sup>(87)</sup> R. WINTGEN, *Ber.*, 1919, **52** B, 724.

Cet appareil comprenait tout d'abord un ballon, chauffé au bain-marie, et dont le col, assez large, était fermé par un bouchon à trois trous. Deux de ces trous, dans lesquels étaient ajustés de simples tubes de verre servaient, l'un au départ des gaz, l'autre à l'arrivée du courant d'azote nécessaire au début et à la fin de chaque opération. Dans le troisième passait l'une des branches, assez étroite, d'un tube en U dont l'autre branche, beaucoup plus large et entièrement logée dans le ballon contenait, disposé sur du mercure, le mélange de siliciures. On pouvait faire tomber progressivement celui-ci dans l'acide chlorhydrique que contenait le ballon ; il suffisait pour cela d'ajouter des quantités convenables de mercure dans la branche étroite du tube en U.

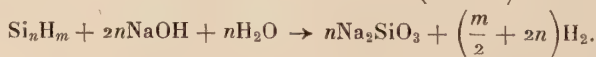
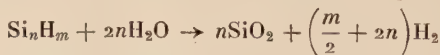
Les gaz qui se formaient alors étaient dirigés, d'abord dans un premier condenseur maintenu à 0°, puis dans un deuxième placé dans un mélange alcool-glace carbonique à — 78°. Ils étaient ensuite recueillis sur du mercure, dans plusieurs éprouvettes.

La totalité des siliciures de lithium ayant été projetée dans l'acide, la température du ballon était portée à 70°, parfois même à 80°, dans le but de vaporiser le silicoéthylène qui aurait pu se former. Les gaz restés dans le ballon étaient ensuite entraînés par une brève circulation d'azote.

..

Indiquons tout de suite que, dans nos expériences, les condenseurs n'ont arrêté aucun siliciure d'hydrogène. Le gaz qui les a traversés ne contenait donc pas le silicoéthylène de Lebeau dont la tension de vapeur, à — 78°, serait négligeable et qui, par conséquent, aurait été retenu.

Il nous restait à faire l'étude des gaz recueillis, mélanges d'azote, d'hydrogène, et d'un ou de plusieurs siliciures d'hydrogène. Dans ce but, nous introduisions à travers le mercure, dans les éprouvettes qui contenaient ces gaz, une vingtaine de centimètres cubes d'eau, pure ou légèrement alcalinisée, au contact de laquelle les siliciures d'hydrogène se décomposaient lentement, suivant l'une ou l'autre des réactions générales :



Il en résultait, pendant un jour ou deux, une lente augmentation du volume gazeux. Nous la mesurions lorsqu'elle avait pris fin, une fois terminée la décomposition des siliciures d'hydrogène.

Nous dosions ensuite, dans le liquide restant au-dessus du mercure, la silice, libre ou combinée à la soude, qui s'était formée.

Le tableau IV, dans lequel les volumes sont ramenés aux conditions



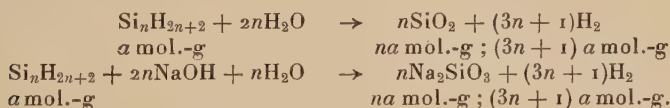
normales, contient quelques-uns des résultats que nous avons obtenus à partir de mélanges gazeux recueillis vers la fin des expériences de décomposition des siliciures de lithium, lorsque l'azote, qui emplissait primitivement l'appareil, avait déjà été entraîné en presque totalité. De la sorte, ces mélanges ne contenaient qu'une proportion relativement peu importante de ce gaz.

Il est facile de vérifier que les nombres du tableau IV traduisent la décomposition d'un siliciure d'hydrogène saturé  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$  ou d'un mélange de plusieurs de ces siliciures.

TABLEAU IV

N° de l'essai	Volume initial du mélange gazeux	Volume final après décomposition des siliciures d'hydrogène	Accroissement de volume : $\Delta V \text{ cm}^3$	Masse de la silice $\text{SiO}_2$ formée : m	Quotient $\frac{\Delta V}{m}$
1	205 $\text{cm}^3$	236,2 $\text{cm}^3$	31,2	0,0276 g	1 130
2	210,4 »	235,6 »	25,2	0,0227 »	1 110
3	217,5 »	245,7 »	28,2	0,0253 »	1 114

Cette décomposition, suivant que l'on fait agir l'eau ou la soude, s'effectue en effet conformément à l'une des réactions :



On voit que le rapport de l'augmentation de volume des gaz :

$$[(3n+1)a - a] \times 22\,400 = 3na \times 22\,400 \text{ cm}^3$$

et de la masse  $60 na$  de la silice pesée est constant et égal à :

$$\frac{3na \times 22\,400}{60 na} = 1\,120.$$

Il n'en serait plus de même si l'on décomposait des siliciures d'hydrogène non saturés. Dans ce cas, comme il est facile de le vérifier, le rapport analogue au précédent ne serait plus constant, mais aurait pour expression  $1\,120 \left(1 - \frac{1}{3n}\right)$  pour les siliciures avec une double liaison, et  $1\,120 \left(1 - \frac{2}{3n}\right)$  pour les siliciures avec une triple liaison. Pour les faibles valeurs de  $n$  tout au moins, il différerait notablement de la

constante 1120, qui se trouve ainsi être caractéristique des siliciures d'hydrogène saturés.

Or, c'est précisément ce dernier nombre que nous avons obtenu, aux erreurs d'expérience près, dans la dernière colonne du tableau IV. Cela montre qu'il n'existait pratiquement pas de silicoéthylène dans les gaz que nous avons recueillis.

Que nous n'ayons pu obtenir  $\text{Si}_2\text{H}_4$  n'est pas en contradiction avec l'existence d'un siliciure  $\text{Li}_4\text{Si}_2$ . Il ne semble pas non plus, en effet, qu'on ait observé sa formation à partir du siliciure de calcium correspondant,  $\text{Ca}_2\text{Si}_2$ , préparé par Wöhler et Müller <sup>(78)</sup>. De même, la décomposition par l'eau ou par les acides étendus du disiliciure de

calcium  $\text{Ca} \begin{array}{c} \text{Si} \\ ||| \\ \text{Si} \end{array}$  ne conduit jamais au silicoacétylène,  $\text{Si}_2\text{H}_2$  mais,

comme nous l'avons signalé précédemment, à un produit complexe, le « Silikon », résultat probable de réactions secondaires.

Des réactions secondaires se produisent également quand on traite par l'acide chlorhydrique les siliciures de lithium que nous avons obtenus. Les unes, comme nous le verrons plus loin, libèrent des quantités importantes d'hydrogène; une autre consiste vraisemblablement en la saturation par cet hydrogène naissant du silicoéthylène qui tendrait à se produire à partir de  $\text{Li}_4\text{Si}_2$ , et qui est ainsi transformé en silicoéthane s'ajoutant à celui qui se forme à partir de  $\text{Li}_6\text{Si}_2$ .

Ainsi s'expliquerait le fait mentionné par Moissan <sup>(69)</sup> <sup>(70)</sup>, et en accord avec les résultats de nos expériences, d'après lequel la décomposition par l'acide chlorhydrique des produits résultant de l'union directe du silicium et du lithium conduit à un seul siliciure d'hydrogène, le silicoéthane.

..

Les mélanges gazeux que nous avons recueillis n'étaient constitués, si l'on admet l'affirmation de Moissan, que par de l'hydrogène et du silicoéthane ayant entraîné un peu de l'azote avec lequel nous avons tout d'abord rempli l'appareil utilisé pour l'attaque des siliciures de lithium. Nous avons poursuivi leur étude en déterminant les proportions respectives d'hydrogène et de silicoéthane qu'ils contenaient.

Remarquons tout d'abord que, comme le montre la réaction :



le volume initial de  $\text{Si}_2\text{H}_6$  est le sixième de l'augmentation de volume observée lorsque les mélanges gazeux considérés sont traités par l'eau ou par les solutions alcalines. L'utilisation des nombres du tableau IV nous conduit ainsi aux résultats suivants :

TABLEAU V

N° de l'essai	Volume initial du mélange gazeux	Volume de $\text{Si}_2\text{H}_6$	p. 100 $\text{Si}_2\text{H}_6$ dans le mélange gazeux
1	205 $\text{cm}^3$	$\frac{31,2}{6} = 5,2 \text{ cm}^3$	2,5
2	210,4 »	$\frac{25,2}{6} = 4,2 \text{ »}$	2,0
3	217,5 »	$\frac{28,2}{6} = 4,7 \text{ »}$	2,1

On voit déjà que le silicoéthane ne se trouvait qu'en proportion très faible dans les gaz que nous avons recueillis et l'on comprend qu'il n'ait pu être retenu dans les condenseurs à  $-78^\circ$ . A cette température, en effet, la tension de vapeur saturante de  $\text{Si}_2\text{H}_6$  est encore égale à 28 mm de mercure <sup>(87)</sup> alors que dans nos expériences la pression partielle de ce gaz était au plus égale à :

$$760 \times \frac{2,5}{100} = 19 \text{ mm de mercure.}$$

Il nous était facile d'autre part de déterminer la composition du mélange d'hydrogène et d'azote restant dans nos éprouvettes après l'action de l'eau ou des bases sur le silicoéthane. A partir des résultats de ces analyses, et de ceux du tableau V nous pouvions enfin calculer les proportions d'azote, d'hydrogène et de silicoéthane que contenaient les gaz primitivement recueillis. Nous avons obtenu ainsi :

TABLEAU VI

N° de l'essai	p. 100 $\text{N}_2$	p. 100 $\text{H}_2$	p. 100 $\text{Si}_2\text{H}_6$
1	10,3	87,2	2,5
2	16,8	81,2	2,0
3	7,9	90,0	2,1

On ne peut manquer d'être frappé par la disproportion qui existe entre les pourcentages des deux gaz, hydrogène et silicoéthane, obtenus en décomposant par  $\text{HCl}$  les siliciures de lithium.

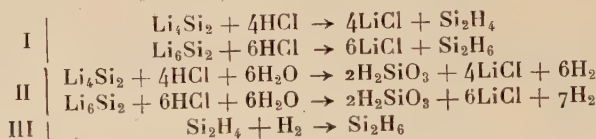
Rappelons cependant qu'une disproportion du même ordre, mais entre  $\text{H}_2$  et  $\text{SiH}_4$ , a été observée par Lebeau <sup>(83)</sup>, et aussi par Moissan

et Smiles <sup>(88)</sup> <sup>(89)</sup> lors de l'attaque par l'acide chlorhydrique du produit de l'union directe du silicium et du magnésium, ces éléments étant dans les proportions qu'indique la formule  $Mg_2Si$ . Plus récemment, Besson <sup>(90)</sup> a obtenu le même résultat à partir du siliciure  $Mg_2Si$  cristallisé, obtenu à partir de  $SiO_2$  par magnésium-thermie et qui, théoriquement, n'aurait dû donner que du silicométhane.

..

Lors de l'attaque des siliciures métalliques par l'acide chlorhydrique, une partie seulement du silicium qui les constitue se retrouve sous forme de siliciures d'hydrogène. Le reste passe à l'état de silice, en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène.

Dans le cas particulier des siliciures de lithium, cette attaque nous paraît pouvoir se traduire par les groupes suivants d'équations chimiques :



Les réactions II sont en fait largement prépondérantes, comme le montrent la forte proportion de l'hydrogène dans le mélange gazeux recueilli, et l'abondant précipité de silice qui se produit toujours quand on fait tomber les siliciures dans l'acide chlorhydrique.

## CONCLUSIONS

**I. Sur l'existence de l'ion  $N_3^-$ .** — 1° Nous avons mesuré, entre la température ordinaire et 550° C, la conductivité électrique  $\gamma$  du nitrure de lithium cristallisé. Nous avons constaté que le graphique  $\gamma = f\left(\frac{1}{T}\right)$  (T : température absolue), construit à partir de nos résultats, est analogue à celui que l'on obtient dans les mêmes conditions pour les sels solides bien caractérisés. Les valeurs expérimentales de  $\gamma$  satisfont d'autre part, d'une manière approchée, à la formule :

$$\gamma = 0,0528e^{-\frac{6196}{T}} + 4,3 \times 10^7 e^{-\frac{21700}{T}}$$

du type de Smekal, caractéristique de la conductivité ionique.

<sup>(88)</sup> H. MOISSAN et S. SMILES, *C. R. Acad. Sci.* 1902, **134**, 571.

<sup>(89)</sup> H. MOISSAN et S. SMILES, *Ann. Chim.*, 1902 [7], **27**, 8.

<sup>(90)</sup> A. BESSON, *C. R. Acad. Sci.*, 1912, **154**, 1603.

2° Nous avons également mesuré la conductivité électrique de  $\text{Li}_3\text{N}$  entre  $550^\circ$  et  $860^\circ$  C mais, par suite de l'altération que subit alors le corps en expérience, les résultats obtenus ne sont pas reproductibles, et ne peuvent guère être interprétés.

3° Nous avons pu enfin, à des températures légèrement inférieures à  $550^\circ$  C, effectuer l'électrolyse de  $\text{Li}_3\text{N}$  solide, montrer la libération de lithium à la cathode et d'azote à l'anode ainsi que l'existence, entre les électrodes, d'une force électromotrice de polarisation.

Ces expériences, et les résultats de nos mesures de conductivité, apportent une preuve décisive de la nature ionique du nitrure de lithium, c'est-à-dire de l'existence, dans ce composé, de l'ion  $\text{N}^{3-}$ .

**II. Recherches sur l'existence d'un ion carbone.** — 1° Nous avons déterminé la conductivité électrique moléculaire de l'acétylène en solution saturée dans l'eau, dans l'acétone, et dans l'ammoniac liquide.  $\text{C}_2\text{H}_2$  est, dans ces solvants, très peu ionisé, et nous n'avons pu en faire l'électrolyse.

2° Nous avons mesuré, pour diverses concentrations, la conductivité électrique de solutions d'acétylure de sodium  $\text{NaHC}_2$ , et d'acétylure de lithium ammoniacal  $\text{LiHC}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , dans l'ammoniac liquide. Ces solutions sont peu conductrices, mais nous avons pu cependant les électrolyser; sous l'effet d'une tension continue, elles libèrent du carbone à l'anode et, suivant le cas, du sodium ou du lithium à la cathode.

Ces résultats montrent l'existence, dans les acétylures étudiés, de l'ion  $\text{C}_2\text{H}^-$ .

3° Nous avons constaté en outre que  $\text{LiHC}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , facile à obtenir au sein de l'ammoniac liquide, se décompose progressivement, avec dégagement d'acétylène et d'ammoniac, lorsqu'on cherche à l'isoler. Cette décomposition est limitée: même à chaud et sous vide, elle ne conduit pas au carbure  $\text{Li}_2\text{C}_2$  pur.

4° Nous avons étudié également la décomposition que subit, dans les mêmes circonstances, l'acétylure de calcium ammoniacal  $\text{Ca}(\text{HC}_2)_2$ ,  $4\text{NH}_3$ . Comme la précédente, elle n'est jamais totale, et n'a pu nous conduire au carbure de calcium pur qui eût été nécessaire à nos mesures de conductivité.

5° Nous avons préparé l'acétylure de baryum ammoniacal et montré que, dans l'ammoniac liquide, sa composition correspond à la formule  $\text{Ba}(\text{HC}_2)_2$ ,  $4\text{NH}_3$ . Il se décompose partiellement, comme les deux acétylures précédents, quand on cherche à l'isoler. Chauffé à  $120^\circ$  sous vide, le mélange de carbure et d'acétylure obtenu à la température ordinaire laisse un résidu pouvant contenir jusqu'à 97 p. 100  $\text{BaC}_2$ , pourcentage qui n'avait été atteint par aucune autre méthode de préparation. Ce carbure se décompose malheureusement au-dessus de  $150^\circ$ , et nous n'avons pu le soumettre aux mesures de conductivité électrique en vue desquelles nous l'avions préparé.



III. *Sur les siliciures de lithium.* — 1° Nous avons tenté, conformément aux indications de Moissan, d'obtenir le siliciure de lithium  $\text{Li}_6\text{Si}_2$  par chauffage des éléments dans le vide, entre 400° et 500° C.

Nous avons mis au point une méthode d'analyse permettant le dosage, dans une seule prise d'essai, des éléments combinés et des éléments n'ayant pas réagi.

2° Nous avons constaté que dans les conditions de la préparation, la combinaison du lithium et du silicium n'est jamais complète; d'autre part, elle ne semble pas conduire à un composé unique, mais plutôt à un mélange de deux ou plusieurs composés. Nous pensons avoir obtenu un mélange des deux siliciures  $\text{Li}_4\text{Si}_2$  et  $\text{Li}_6\text{Si}_2$ , auxquels s'ajoutent du lithium et du silicium libres.

3° Nous avons enfin étudié la composition des gaz qui prennent naissance par action de l'eau ou de  $\text{HCl}$  étendu sur les mélanges que nous avons préparés. Nous les avons trouvés uniquement constitués d'hydrogène et de silicoéthane, la proportion de  $\text{Si}_2\text{H}_6$  y étant toujours faible par rapport à celle de l'hydrogène. Nous n'avons pu y déceler la présence du silicoéthylène  $\text{Si}_2\text{H}_4$  qui devrait, semble-t-il, se former à partir de  $\text{Li}_4\text{Si}_2$ . Ce siliciure d'hydrogène, s'il s'en produit, doit fixer de l'hydrogène naissant, et se transformer en silicoéthane.

(*Faculté des Sciences de Toulouse,  
Laboratoire de Chimie minérale.*)

---

# SUR QUELQUES ACIDES AMINÉS AROMATIQUES ET LEURS PRODUITS DE POLYCONDENSATION (\*)

Par EUGÈNE FELTENSTEIN

## INTRODUCTION

Les travaux de recherche effectués sur les polyamides ouvrent des domaines de plus en plus étendus et de très nombreux composés ont été envisagés comme monomères. Le grand intérêt pratique des polyesters du type du térylène a attiré l'attention au cours des dernières années sur les polyamides renfermant des noyaux aromatiques et les composés de ce type formés par polycondensation de diamines et de diacides ont fait l'objet de nombreuses études.

Il nous a paru intéressant dans le même ordre d'idées de diriger nos investigations sur un autre type de polyamides aromatiques, qui, à notre connaissance, n'avaient pas encore fait l'objet de publications, ceux qui résultent de la condensation d'acides aminés aromatiques de formule générale  $p.H_2N - R - C_6H_4 - R' - CO_2H$  où  $R$  et  $R'$  sont des radicaux hydrocarbonés aliphatiques divalents et plus particulièrement d'acides aminés de formule :



Si l'on fait abstraction du terme le plus simple, l'acide  $p$ .amino-benzoïque, ces acides aminés peuvent être répartis en trois familles :

Dans l'une d'elles, le groupe amino est porté par le noyau benzénique, alors que le groupe carboxyle en est séparé par une chaîne hydrocarbonée aliphatique  $p.H_2N - C_6H_4 - R - CO_2H$ .

La méthode générale de préparation de ces acides aminés consiste à réduire les dérivés nitrés correspondants qui se forment au cours de la nitration des acides phénylalcanoïques. Toutefois, il est difficile d'obtenir par cette voie des produits ayant le degré de pureté exigé pour

---

(\*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le titre d'ingénieur-docteur et soutenue le 15 juin 1955 devant la commission d'examen.

l'obtention de polycondensats monodimensionnels, car la nitration des acides phénylalcanoïques donne toujours naissance, à côté des dérivés para, à des dérivés ortho-nitrés et dinitrés dont l'élimination est généralement des plus délicates.

La méthode de Meerwein peut, par contre, permettre de préparer à l'état de grande pureté des acides de la forme :



où R' et R'' sont des radicaux aliphatiques monovalents ou des atomes d'hydrogène ; elle consiste à réduire les acides nitrocinnamiques :



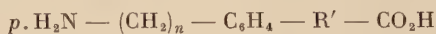
formés à la suite de l'action du diazo de la *p*.nitraniline sur les acides acryliques et leurs dérivés.

Dans une deuxième famille le groupe carboxyle est porté par le noyau aromatique alors que le groupe amine en est séparé par une chaîne hydrocarbonée aliphatique  $p.H_2N - R - C_6H_4 - CO_2H$ .

La méthode de préparation la plus générale consiste à partir des acides *p*.( $\omega$  halogénoalcoyl)benzoïques  $p.HOOC - C_6H_4 - RX$  et à les transformer en acides aminés correspondants ; les acides halogénoalcoylbenzoïques résultent eux-mêmes de l'oxydation des dérivés *p*.acétylés d' $\omega$  halogénoalcoylbenzènes.

Enfin, la troisième famille groupe tous les composés dans lesquels les restes amine et carboxyle sont portés par des chaînes hydrocarbonées aliphatiques latérales :  $p.H_2N - R - C_6H_4 - R' - CO_2H$ , avec R et R', radicaux bivalents.

Il n'existe pas de méthode générale simple de préparation pour ces composés, de telle sorte que nous avons pour les divers termes étudié les synthèses les plus commodes ; c'est ainsi que pour les aminoacides où  $R = -CH_2-$  on peut effectuer la chlorométhylation des acides phénylalcanoïques et transformer les composés parachlorométhylés en composés aminés soit par action d'ammoniaque, soit par la méthode de Delépine. On peut ensuite par une méthode de récurrence passer des acides :



aux acides :



Nous avons placé les acides aminés aromatiques de ces divers types dans les conditions où se produisent habituellement les polycondensations.

Dans les cas où elles se produisent nous avons étudié le mécanisme par les méthodes classiques et nous avons examiné les propriétés des produits formés.

## CHAPITRE PREMIER

Dans ce chapitre nous examinerons les divers modes d'obtention des acides aminés des types envisagés :

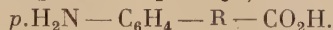
Acides (*p*. aminophényl)alcanoïques :  $p\text{-H}_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{R} - \text{CO}_2\text{H}$ .

Acides [*p*. ( $\omega$  aminoalcoyl)phényl] alcanoïques :



Acides *p*. ( $\omega$  aminoalcoyl)benzoïques :  $p\text{-H}_2\text{N} - \text{R}''' - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO}_2\text{H}$ .

R, R', R'', R''' étant des radicaux hydrocarbonés aliphatiques divalents.

Acides (*p*. aminophényl)alcanoïques

Le mode usuel de préparation de ces acides aminés est la nitration des acides phénylalcanoïques, suivie de la réduction des dérivés nitrés obtenus.

Parmi les acides aminés qui ont été préparés de cette manière nous citerons : les acides *p*. aminophénylacétique, *p*. aminohydrocinnamique,  $\alpha$  (*p*. aminophényl)propionique,  $\beta$  (*p*. aminophényl)butyrique,  $\gamma$  (*p*. aminophényl)butyrique.

Au cours de notre travail nous avons préparé par cette méthode les acides *p*. aminophénylacétique et *p*. aminohydrocinnamique et nous avons tenté la préparation de l'acide  $\omega$  (*p*. aminophényl)undécanoïque.

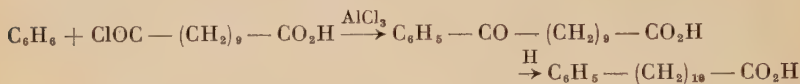
Les matières premières sont plus ou moins facilement accessibles :

Nous avons employé l'acide phénylacétique du commerce et nous avons préparé l'acide hydrocinnamique par réduction de l'acide cinnamique industriel. Par contre, la préparation de l'acide  $\omega$  phénylundécanoïque pose un problème difficile : en condensant le benzène avec l'acide undécylénique par la réaction de Friedel et Crafts, on obtient en effet un mélange des acides  $\omega$  et  $\omega^{-1}$  phénylundécanoïques qu'il est difficile de séparer complètement par distillation. La condensation de l'acide  $\omega$  bromoundécanoïque avec le benzène conduit également à un mélange d'isomères. La condensation dans l'éther, du bromure de phénylmagnésium avec l'acide  $\omega$  bromoundécanoïque n'a pas lieu car ce dernier s'insolubilise et précipite sous forme de sel par suite de la réaction de sa fonction acide sur le magnésien :

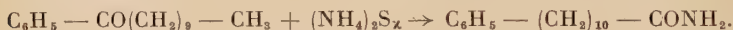


Un excès de bromure de phénylmagnésium reste sans action sur le sel, formé.

D'autres voies pourraient cependant permettre d'obtenir l'acide  $\omega$  phénylundécanoïque pur : la condensation du monochlorure de l'acide undécanedioïque avec le benzène :



le monochlorure d'acide résultant lui-même d'une dismutation entre le dichlorure et l'acide libre, ou l'application de la réaction de Willgerodt à la cétone résultant de la condensation du benzène avec l'acide undécanoïque ou son chlorure :



Dans la nitration des acides phénylalcanoïques, il se forme toujours, à côté des dérivés *p.* nitrés, les dérivés orthonitrés et dinitrés en proportions variables. Des cristallisations bien conduites permettent le plus souvent d'obtenir les acides *p.* nitrophénylalcanoïques à un degré de pureté suffisant pour les réactions courantes de la chimie organique ; toutefois, la présence de petites quantités des impuretés précitées n'est pas exclue.

Les différents acides se nitrent plus ou moins facilement :

Pour obtenir un bon rendement en dérivé *p.* nitré, l'acide phénylacétique doit être maintenu pendant une demi-journée à température ordinaire dans un mélange d'acide sulfurique concentré et d'acide nitrique de densité 1,52 <sup>(1)</sup>.

L'acide  $\gamma$  phénylbutyrique est maintenu pendant 6 heures à 25° dans l'acide nitrique concentré de densité 1,42 <sup>(2)</sup>.

L'acide hydrocinnamique, par contre, est mononitré instantanément par l'acide nitrique de densité 1,49 à 5°, et la solution nitrique doit être immédiatement jetée sur de la glace si l'on veut éviter la formation quantitative du dérivé dinitré.

Dans le cas du mélange des acides phénylundécanoïques isomères,  $\omega$  et  $\omega^{-1}$ , la nitration procède également très rapidement et conduit facilement aux dérivés dinitrés ; il est même impossible d'éviter la formation d'une petite quantité de ces derniers à côté du mélange des acides *p.* et *o.* nitrés où les *p.* dominent. Dans tous les cas, le produit de la nitration est une huile qu'on ne peut ni distiller ni cristalliser. Dans ces conditions, la séparation de l'acide  $\omega$  (*p.* nitrophényl)undécanoïque de ses isomères, s'avère des plus difficiles et la préparation de quantités appréciables d'acide  $\omega$  (*p.* aminophényl)undécanoïque pur est pratiquement impossible par cette méthode.

<sup>(1)</sup> W. BORSCHKE, *Berichte*, 1909, **42**, 3596.

<sup>(2)</sup> J. VAN DER SCHEER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 744.



La réduction du groupe nitro dans ces divers composés peut s'effectuer par voie chimique, électrolytique ou catalytique. Dans la littérature, c'est surtout la réduction par voie chimique que l'on trouve décrite.

Pour préparer les acides *p*.aminophénylacétique et *p*.aminohydrocinnamique à partir des composés nitrés, c'est l'hydrogénation catalytique que nous avons employée, et nous sommes les premiers, semble-t-il, à avoir suivi cette voie. La réduction se fait extrêmement facilement, à température ordinaire, dans l'alcool méthylique, sous pression normale d'hydrogène en présence de nickel Raney. Elle est rapide, quantitative et l'on n'a pas l'inconvénient, énorme lorsqu'il s'agit d'acides aminés très solubles dans l'eau, d'avoir à les séparer des sels minéraux formés concurremment dans les méthodes chimiques.

Un acide aminé préparé de cette façon risque toujours, pour les raisons exposées précédemment, de contenir des traces d'isomère ortho et de diaminoacide dont la présence est gênante lors de la polycondensation. Toutefois, des circonstances favorables se présentent dans le cas des acides aminophénylacétique et aminohydrocinnamique. En effet, les isomères ortho et les diaminoacides se cyclisent spontanément en oxindoles et en hydrocarbostyryles, composés beaucoup moins solubles dans l'eau que les *p*.aminoacides correspondants ce qui facilite leur élimination.

A part la méthode qui vient d'être décrite, il n'en existe pas de générale permettant de synthétiser l'un quelconque des acides aminés du type étudié. Nous nous sommes efforcés d'en trouver une qui exclurait la formation de diaminoacide et éventuellement d'ortho ou de méta-aminoacide. Cette recherche nous a conduits d'abord à essayer la condensation d'acides aliphatiques éthyléniques et bromo-alcanoïques tels que respectivement l'acide undécylénique et l'acide  $\beta$  bromopropionique avec des composés azotés : l'azobenzène et l'acétanilide ; toutefois, ces essais de condensation ont échoué.

A notre connaissance on ne signale pas dans la littérature l'emploi de l'azobenzène dans les réactions de Friedel et Crafts. Quant à l'acétanilide, elle a donné lieu à des réactions de Friedel et Crafts, avec condensation en position para, mais l'atome d'halogène doit être porté par un carbone tertiaire ou susceptible de le devenir par isomérisation <sup>(3)</sup>. C'est ainsi que la condensation de l'acétanilide avec le bromure d'isobutyle conduit à la *p*.tert. butylacétanilide <sup>(4)</sup> à l'exclusion du dérivé ortho.

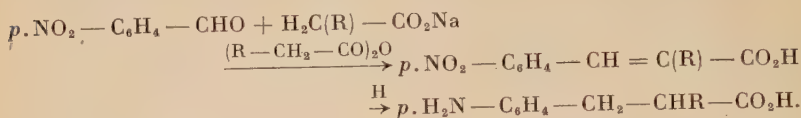
Plusieurs méthodes s'offrent par contre pour préparer les acides *p*.aminohydrocinnamique et  $\alpha$  alcoyl-*p*.aminohydrocinnamiques :



<sup>(3)</sup> G. S. KOLESNIKOV et T. V. SMIRNOVA, *Zhur. Obschei Khim.*, 1950, 20, 1427.

<sup>(4)</sup> G. S. KOLESNIKOV et K. V. BORISOVA, *Zhur. Obschei Khim.*, 1947, 17, 1519.

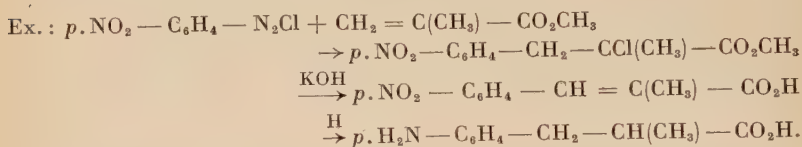
Condensation du *p*.nitrobenzaldéhyde avec les sels de sodium des acides gras en présence de leurs anhydrides :



Les acides aminés avec R : éthyl, propyl, butyl, amyl, isoamyl ont été préparés par cette méthode <sup>(5)</sup>. Leur pureté est évidemment fonction, entre autres, de celle du *p*.nitrobenzaldéhyde de départ.

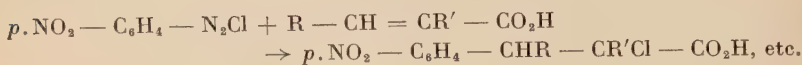
— Condensation du *p*.nitrobenzaldéhyde avec les esters des acides gras en présence de sodium ou d'éthylate de sodium.

— Condensation du chlorure de *p*.nitrophényldiazonium avec les acides acryliques et leurs dérivés (esters, nitriles) :



Par cette méthode, due à Meerwein, Büchner et Van Emster, dont la théorie sera longuement exposée au chapitre II, nous avons préparé les acides *p*.aminohydrocinnamique et *p*.amino  $\alpha$  méthylhydrocinnamique. La réduction des acides *p*.nitro et *p*.nitro  $\alpha$  méthylcinnamiques s'effectue en solution sodique, à température ordinaire, en présence de nickel de Raney, par l'hydrogène sous pression ; nous avons indiqué précédemment que la réduction de l'acide *p*.nitrohydrocinnamique en acide *p*.aminohydrocinnamique s'effectue sans pression.

La méthode de Meerwein pourrait permettre également la synthèse des acides aminés du type  $\beta$  alcoyl et  $\alpha, \beta$  dialcoyl *p*.aminohydrocinnamique :



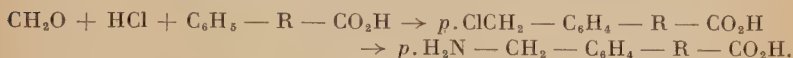
Comme nous le verrons plus loin, la méthode ne s'applique que si la double liaison est en  $\alpha$  du groupe carbonyle ou nitrile. On ne pourra donc pas condenser le chlorure de *p*.nitrophényldiazonium avec l'acide undécylénique par exemple.

<sup>(5)</sup> T. R. LEWIS et S. ARCHER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 3753.

**Acides *p.*(ω aminoalcoyl)phénylalcanoïques.**

Les modes et la facilité de préparation des acides aminés de cette classe varient essentiellement avec la nature des radicaux R et R'.

Dans le cas où  $R' = -CH_2-$ , on peut effectuer la chlorométhylation d'un acide phénylalcanoïque ; cette chlorométhylation se fait principalement en para de la chaîne alcanoïque. On transforme ensuite le dérivé *p.*chlorométhylé obtenu, en amine correspondante, soit par action de l'ammoniaque, soit par la méthode de Delépine :



C'est ainsi que nous avons préparé l'acide *p.*aminométhylhydrocinnamique. On évite la formation substantielle de dérivé dichlorométhylé lors de la chlorométhylation en ajoutant en deux fois à l'acide hydrocinnamique une quantité sensiblement équimoléculaire de formol ; l'acide dichlorométhylé et l'acide *o.*chlorométhylhydrocinnamique formés ont été séparés par des cristallisations répétées de l'acide *p.*chlorométhylhydrocinnamique jusqu'à l'obtention pour ce dernier d'un point de fusion constant. Le passage de l'acide chlorométhylhydrocinnamique à l'amine correspondante a été effectué par la méthode de Delépine qui évite toute formation d'amine secondaire. L'acide aminé obtenu, extrêmement soluble dans l'eau et pratiquement insoluble dans l'alcool, a pu être complètement séparé du chlorure d'ammonium formé concurremment, par l'artifice suivant : le mélange sec de chlorure d'ammonium et de chlorhydrate de l'aminoacide est traité par de l'alcool éthylique 99-100 p. 100 qui dissout le chlorhydrate et une faible quantité de chlorure d'ammonium. La majeure partie de ce dernier, restée insoluble, est essorée, et la solution est traitée soit par un courant d'ammoniac, soit tout simplement par de l'ammoniaque concentrée ajoutée goutte à goutte : l'acide aminé précipite avec une quantité équimoléculaire de chlorure d'ammonium soit seulement 23 p. 100 en poids. Deux recristallisations dans l'alcool à 25 p. 100 suffisent alors pour obtenir l'acide aminé pur.

Dans le cas où la chaîne alcanoïque est le reste acétique,



un brevet de l'I. G. Farben <sup>(6)</sup> signale la préparation du *p.*(aminométhyl)phénylacétonitrile  $p. H_2N - CH_2 - C_6H_4 - CH_2 - CN$ , faci-

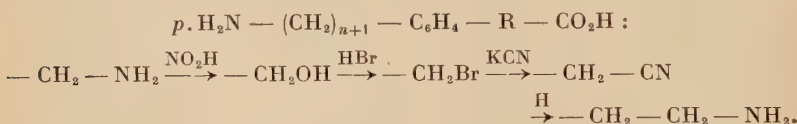
(6) D. R. P. 745 029.

lement hydrolysable en l'acide correspondant, par hydrogénation partielle du *p*.cyanophénylacétonitrile.

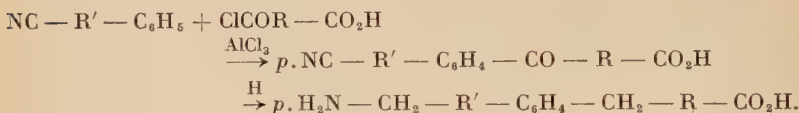
Dans le cas où  $R' : -CH_2 - CH_2 -$  on peut préparer intermédiairement le dérivé chlorométhylé d'un acide phénylalcanoïque et le traiter par le cyanure de potassium ; le nitrile obtenu est hydrogéné par les méthodes habituelles. On a là le principe d'une méthode de récurrence qui permet de passer du composé :



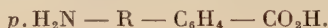
au composé :



Signalons enfin une méthode éventuelle de préparation :

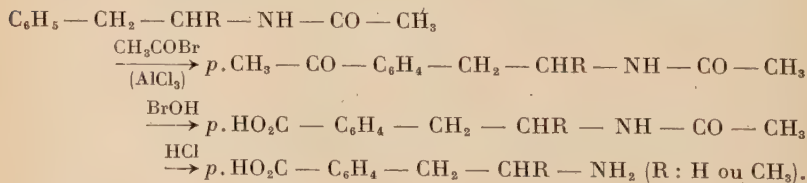


### Acides *p*.(ω aminoalcoyl)benzoïques.



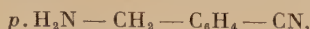
La méthode de préparation la plus générale consiste à partir des acides *p*.(ω halogénoalcoyl)benzoïques :  $p.HO_2C - C_6H_4 - RX$ , X étant de préférence l'atome de brome ou l'iode, et à les transformer en acides aminés correspondants, soit par action de l'ammoniaque, soit par la méthode de Delépine.

Blicke et Lilienfeld (7) ont préparé ainsi les acides *p*.(aminométhyl)-benzoïque et *p*.(γ aminopropyl)benzoïque, et par un procédé voisin les acides *p*.(β aminoéthyl)benzoïque et *p*.(β aminopropyl)benzoïque :



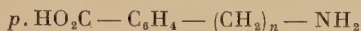
(7) F. F. BLICKE et W. M. LILIENFELD, *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, 65, 2281.

Pour l'acide *p.*(aminométhyl)benzoïque, un brevet de l'I. G. Farben (6) signale la préparation du nitrile correspondant :

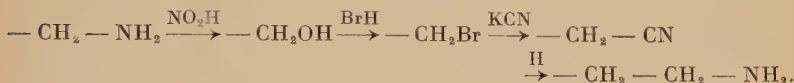
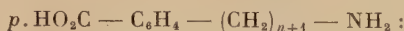


par hydrogénation partielle du *p.*dicyanobenzène.

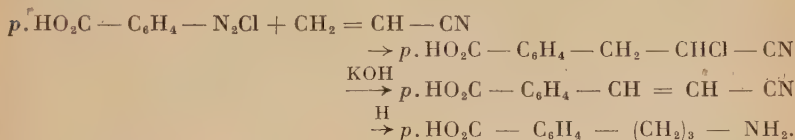
Signalons enfin la méthode de récurrence qui permet de passer du composé :



au composé :



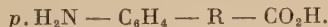
C'est par une méthode différente de celles qui viennent d'être exposées que nous avons réussi à préparer l'acide *p.*( $\gamma$  aminopropyl)benzoïque. Nos matières premières sont l'acide *p.*aminobenzoïque et le nitrile acrylique :



Le passage de l'acide *p.*( $\beta$  cyanovinyl)benzoïque à l'acide *p.*( $\gamma$  aminopropyl)benzoïque s'effectue par hydrogénation vers 90°, dans l'alcool méthylique saturé d'ammoniac, sous une pression de 80 kg/cm<sup>2</sup> en présence de nickel de Raney.

## CHAPITRE II

### Préparation des acides aminés du type :



#### Acides aminés à chaîne courte :



#### Méthode par nitration des acides phénylalcanoïques et réduction des dérivés nitrés obtenus.

$R : -CH_2 -$  : acide *p.*aminophénylacétique. — Parmi les diverses préparations de l'acide *p.*aminophénylacétique décrites dans la littérature nous signalerons :



La réduction de l'acide *p*.nitrophénylacétique par l'étain et l'acide chlorhydrique <sup>(8)</sup>, par le sulfate ferreux et l'ammoniaque <sup>(9)</sup>, par le sulfure d'ammonium <sup>(10)</sup>.

La matière de départ est l'acide phénylacétique (F : 76°5) dont nous avons effectué la nitration d'après Borsche <sup>(1)</sup> : 20 g d'acide phénylacétique dissous dans 80 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré sont additionnés, en maintenant à température ordinaire, d'un mélange de 20 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré et 7,5 cm<sup>3</sup> d'acide nitrique de densité 1,52. Après 24 heures, on verse la solution sur 400 g de glace ; il y a formation d'un précipité qu'on essore et qu'on recristallise dans l'eau. F : 151-152°.

Nous avons réduit l'acide *p*.nitrophénylacétique en solution dans l'alcool méthylique, par l'hydrogène en présence de nickel de Raney, à froid et sous pression ordinaire. L'acide aminé formé peu soluble dans l'alcool précipite partiellement. On filtre la solution, on reprend le précipité par l'eau chaude et on concentre la solution jusqu'à précipitation de l'acide aminé à l'état cristallin. Une deuxième recristallisation dans l'eau fournit l'acide pur se décomposant à 199°.

R : — (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> — : *acide p.aminohydrocinnamique*. — Parmi les diverses préparations de l'acide *p*.aminohydrocinnamique trouvées dans la littérature nous signalerons :

La réduction de l'acide *p*.nitrohydrocinnamique par l'étain et l'acide chlorhydrique <sup>(11)</sup>, par le sulfate ferreux et l'ammoniaque <sup>(12)</sup>.

La réduction électrolytique de l'acide *p*.aminocinnamique <sup>(13)</sup>.

La réduction de l'acide *p*.nitrocinnamique par l'hydrogène en présence de palladium <sup>(14)</sup>.

La réduction du *p*.nitrocinnamate d'éthyle par le zinc et l'acide chlorhydrique <sup>(15)</sup>.

La matière de départ est l'acide hydrocinnamique (F : 48°) préparé par hydrogénation de l'acide cinnamique en solution dans l'alcool méthylique, en présence de nickel de Raney sous une pression de 50 kg à 50°. La réduction qui commence à froid, est accélérée par une élévation de température, mais il convient de ne pas trop chauffer et de ne pas employer de l'alcool méthylique absolu afin d'éviter la formation d'une assez forte proportion d'hydrocinnamate de méthyle.

Les préparations de l'acide *p*.nitrohydrocinnamique signalées dans la littérature n'étant pas très détaillées, nous avons opéré comme suit :

<sup>(8)</sup> B. RADZISZEWSKI, *Berichte*, 1869, **2**, 209.

P. BEDSON, *J. Chem. Soc.*, **37**, 92.

<sup>(9)</sup> W. A. JACOBS et M. HEIDELBERGER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1917, **39**, 1437.

G. R. ROBERTSON et J. STIEGLITZ, *J. Am. Chem. Soc.*, 1921, **43**, 180.

<sup>(10)</sup> *Organic syntheses*, Coll., vol. **1**, 52.

<sup>(11)</sup> J. BUCHANAN et C. GLASER, *Zeit. für Chem.*, 1869, 195.

<sup>(12)</sup> S. GABRIEL et H. STEUDEMANN, *Berichte*, 1882, **15**, 843.

<sup>(13)</sup> C. MARIE, *Comptes rendus*, 1905, **140**, 1249.

<sup>(14)</sup> I. G. FARBEN, *Zentralblatt*, 1929, **1**, 2083.

<sup>(15)</sup> C. STÖHR, *Annalen der Chemie*, 1884, **225**, 59.

On dissout par petites quantités 25 g d'acide hydrocinnamique dans 250 cm<sup>3</sup> d'acide nitrique fumant de densité 1,49, refroidi aux environs de 5° et on jette immédiatement la solution sur de la glace. On essore aussitôt le précipité qui se forme et on le recristallise dans 1 500 cm<sup>3</sup> d'eau. On obtient ainsi environ 10 g d'acide *p*.nitrohydrocinnamique fondant à F : 164°.

Si on ne jette pas immédiatement la solution nitrique dans l'eau il se forme une quantité de plus en plus importante d'acide 2-4 dinitrohydrocinnamique. Au bout de 2 heures, dans les conditions de l'expérience, la transformation en dérivé dinitré est presque totale.

Quand on jette la solution nitrique dans l'eau, l'acide *p*.nitrohydrocinnamique précipite le premier ; le dérivé ortho ne précipite que quelque temps après ; c'est pourquoi il est nécessaire d'essorer rapidement.

Nous avons réduit l'acide *p*.nitrohydrocinnamique en solution dans l'alcool méthylique par l'hydrogène en présence de nickel de Raney, à froid et sous pression ordinaire. Après filtration, la solution est évaporée à sec et l'acide *p*.aminohydrocinnamique obtenu est recristallisé dans l'eau en présence de noir animal. Le produit bien séché fond à F : 131°.

*Anal.* : Tr. p. 100 : N, 8,35. — Calculé pour C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N : 8,5.

Dérivé acétylé : *p*.CH<sub>3</sub> — CO — NH — C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> — CH<sub>2</sub> — CH<sub>2</sub> — CO<sub>2</sub>H.  
F : 143°.

Cette méthode de réduction, quantitative, est particulièrement indiquée ici car l'acide *p*.aminohydrocinnamique est très soluble dans l'eau.

**Méthode par copulation du chlorure de *p*.nitrophényldiazonium  
sur des composés éthyléniques  
présentant une fonction carbonylée en α.**

*Théorie de la méthode.* — Introduite par Meerwein, Büchner et Van Emster <sup>(16)</sup>, cette méthode a trait à la condensation des chlorures et bromures de diazonium aromatiques avec des composés carbonylés (aldéhydes, cétones, acides et dérivés) et des nitriles présentant une liaison éthylénique en αβ.

La condensation a lieu généralement avec fixation du radical aryle sur l'un des carbones de la double liaison, de l'halogène sur l'autre, et élimination d'une molécule d'azote. Il en est ainsi avec les acides acrylique <sup>(17)</sup> et crotonique <sup>(18)</sup>, les esters des acides maléique, fumarique,

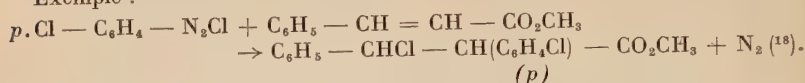
<sup>(16)</sup> H. MEERWEIN, E. BÜCHNER et K. VAN EMSTER, *J. Prakt. Chem.*, 1939, **152**, 237  
D. R. P. 714 573.

<sup>(17)</sup> E. MÜLLER, *Angew. Chem.*, 1949, **61**, 179.

<sup>(18)</sup> C. F. KOELSCH et V. BOEKELHEIDE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 412.

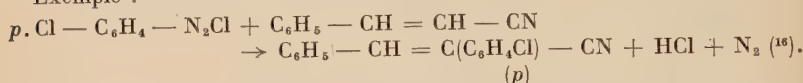
crotonique, cinnamique <sup>(16)</sup>, acrylique <sup>(19)</sup> et méthacrylique <sup>(20)</sup>, les nitriles acrylique <sup>(19)</sup> et méthacrylique et la méthylvinylcétone <sup>(17)</sup>.

Exemple :

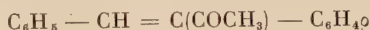


Toutefois, en présence d'acétate de sodium, il peut y avoir arrachement à froid d'une molécule d'hydracide. C'est le cas pour les quinones, la coumarine, le nitrile et l'aldéhyde cinnamiques <sup>(16)</sup>, les acides acrylique <sup>(22)</sup> et méthacrylique <sup>(23)</sup> <sup>(24)</sup>.

Exemple :



Pour un même composé éthylénique l'arrachement ou non d'une molécule d'hydracide peut dépendre de la nature du sel de diazonium ; c'est ainsi que la benzalacétone conduit à des dérivés du stilbène :

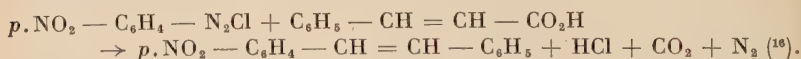


avec les diazos de la *p*.chloraniline, de la *p*.bromaniline, des *m*. et *p*.nitranilines, et à des dérivés du dibenzyle :



avec les diazos des *o*. et *m*.chloranilines, des *o*. et *m*.toluidines, de l'*o*.nitraniline et du 4-amino-biphényle <sup>(25)</sup>.

Lorsque la fonction carbonylée est la fonction acide elle-même, il peut y avoir une décarboxylation spontanée du produit de condensation. Cette décarboxylation est presque totale lorsque l'on condense l'acide cinnamique :



Elle est au contraire nulle ou pratiquement nulle dans le cas des acides acrylique <sup>(17)</sup>, méthacrylique <sup>(23)</sup> et crotonique <sup>(16)</sup>.

<sup>(19)</sup> C. F. KOELSCH, *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 57.

<sup>(20)</sup> P. L'ÉCUYER et C. A. OLIVIER, *Can. J. Research*, 1950, B **28**, 648.

<sup>(21)</sup> W. H. BRÜNNER et H. PERGER, *Monatsh.*, 1948, **79**, 187.

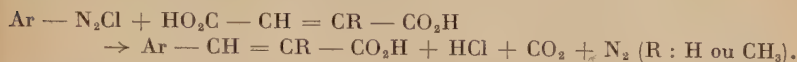
<sup>(22)</sup> J. RAI et K. B. L. MATHUR, *J. Indian Chem. Soc.*, 1947, **24**, 413.

<sup>(23)</sup> R. FUSCO et S. ROSSI, *Gazz. Chim. Ital.*, 1948, **78**, 524.

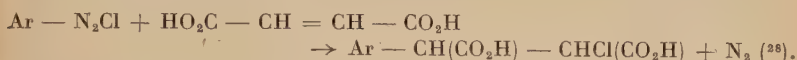
<sup>(24)</sup> M. KRISHNAMURTI et K. B. L. MATHUR, *J. Indian Chem. Soc.*, 1951, **28**, 507.

<sup>(25)</sup> P. L'ÉCUYER et C. A. OLIVIER, *Can. J. Research*, 1949, B **27**, 689.

Dans le cas des acides maléique <sup>(26)</sup>, citraconique et mésaconique <sup>(27)</sup> il y a, en présence d'acétate de sodium, décarboxylation d'une des fonctions acides et condensation suivant la réaction :



Toutefois, en l'absence d'acétate de sodium l'acide maléique se condense suivant la réaction :



D'après les exemples étudiés, Meerwein, Büchner et Van Emster <sup>(16)</sup> avaient conclu que la fixation du radical aryle se faisait sur le carbone en  $\alpha$  du groupe carbonyle.

Il a été néanmoins prouvé ultérieurement que la fixation du radical aryle a lieu en  $\beta$  pour les acides acrylique <sup>(17)</sup>, méthacrylique <sup>(23)</sup> et crotonique <sup>(18)</sup>, les esters des acides acrylique <sup>(19)</sup>, méthacrylique <sup>(20)</sup> et crotonique <sup>(18)</sup>, la méthylvinylcétone <sup>(17)</sup> et le nitrile acrylique <sup>(19)</sup>. Nous avons trouvé qu'il en était de même pour le nitrile méthacrylique.

Le rendement de la condensation est en règle générale beaucoup plus élevé avec des anilines substituées dans le noyau par des groupements électronégatifs tels que  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CO}_2\text{H}$ ... qu'avec l'aniline elle-même ou des anilines substituées par des groupements électropositifs.

Les sels cuivriques sont des catalyseurs de la condensation. Celle-ci est généralement effectuée en solution acide étendue et en présence de sels alcalins d'acides faibles, en pratique d'acétate de sodium, qui servent à tamponner le milieu. L'acétone est employée comme solvant.

Le mode opératoire utilisé couramment est le suivant : la solution de chlorure de diazonium refroidie aux environs de  $0^\circ$  est ajoutée à une solution également refroidie de chlorure cuivrique, d'acétate de sodium et du composé éthylénique dans l'acétone aqueux. En laissant le mélange revenir à température ordinaire ou en chauffant légèrement au besoin, l'azote se dégage et le produit de condensation précipite.

On effectue généralement la diazotation de l'amine aromatique en solution aqueuse. Toutefois, lorsque nous avons opéré, soit avec un composé éthylénique peu soluble dans l'eau comme le nitrile ou l'ester méthacrylique, soit avec une amine donnant un sel de diazonium relativement peu soluble dans l'eau comme l'acide *p*.aminobenzoïque, nous avons préféré effectuer cette diazotation dans l'acétone aqueux afin d'avoir ultérieurement une solution homogène de tous les réactifs.

<sup>(26)</sup> J. RAI et K. B. L. MATHUR, *J. Indian Chem. Soc.*, 1947, **24**, 383.

<sup>(27)</sup> D. R. DHINGRA et K. B. L. MATHUR, *J. Indian Chem. Soc.*, 1947, **24**, 123.

<sup>(28)</sup> L. DENIVELLE et D. RAZAVI, *Comptes rendus*, 1953, **237**, 570.

D'après Meerwein, Büchner et Van Emster l'acétone jouerait un rôle essentiel dans le mécanisme même de la réaction de condensation. Toutefois, Rai et Mathur <sup>(26)</sup> ont constaté que dans la condensation de l'acide maléique avec divers chlorures de diazonium le fait d'opérer en solution aqueuse, sans acétone, augmente considérablement les rendements.

D'autre part, nous avons trouvé que l'emploi de l'acétate de sodium est superflu dans beaucoup de cas, en particulier pour les condensations que nous avons effectuées et dont les rendements ont été excellents.

D'après Meerwein, Büchner et Van Emster, seuls les sels cuivriques ont un pouvoir catalysant. Pourtant nous avons observé qu'une addition de chlorure cuivreux au produit résultant de l'action du chlorure de diazonium de la *p*.nitraniline sur l'acrylonitrile produit un dégagement instantané d'azote en même temps que la précipitation du produit cherché qui a été ainsi obtenu avec un rendement de 75 p. 100.

Dans la synthèse des acides *p*.aminohydrocinnamique et *p*.amino  $\alpha$ -méthylhydrocinnamique que nous avons effectuée par la méthode de Meerwein, les composés intermédiaires sont les acides *p*.nitro et *p*.nitro  $\alpha$ -méthylcinnamiques.

L'acide *p*.nitrocinnamique peut être obtenu par condensation du chlorure de *p*.nitrophényldiazonium soit avec l'acide acrylique, ses esters et le nitrile correspondant, soit avec l'acide maléique.

D'après Rai et Mathur, les condensations du diazo avec l'acide acrylique <sup>(22)</sup> et l'acide maléique <sup>(26)</sup> en présence d'acétate de sodium et de chlorure cuivrique, et en l'absence d'acétone, conduisent directement à l'acide *p*.nitrocinnamique avec des rendements respectivement de 60 p. 100 et de 58 p. 100.

La condensation du diazo avec l'acrylonitrile, signalée par de nombreux auteurs, conduit dans tous les cas au *p*.nitro  $\alpha$ -chlorohydrocinnamonitrile : Koelsch <sup>(19)</sup> obtient un rendement de 48 p. 100 en présence d'acétate de sodium et de chlorure cuivrique, tandis que Brünner et Perger <sup>(21)</sup> signalent un rendement de 91 p. 100 en présence des mêmes adjuvants. De son côté Müller <sup>(17)</sup> obtient un rendement de 83 p. 100 en présence de chlorure cuivrique mais sans acétate de sodium. Nous avons remarqué que la condensation se fait également avec un très bon rendement (75 p. 100) en présence de chlorure cuivreux et sans acétate de sodium.

Nous avons constaté que la transformation directe du *p*.nitro  $\alpha$ -chlorohydrocinnamonitrile en acide *p*.nitrocinnamique par la soude ou la potasse n'est pas réalisable pratiquement, le traitement alcalin conduisant principalement à un produit de décomposition non identifié. La transformation doit donc être effectuée en deux étapes : arrachement d'une molécule d'acide chlorhydrique par l'acétate de sodium, puis hydrolyse de la fonction nitrile par l'acide chlorhydrique. Le rendement



de la première réaction pouvant atteindre 84 p. 100 <sup>(17)</sup> et l'hydrolyse étant presque quantitative, le rendement final en acide *p*.nitrocinnamique peut atteindre dans les meilleures conditions 91 p. 100  $\times$  84 p. 100 : 76,4 p. 100, mais ce procédé présente l'inconvénient de comporter deux opérations de plus que le procédé mettant en œuvre les acides acrylique et maléique. La variante qui consiste à hydrolyser d'abord la fonction nitrile puis à arracher une molécule d'acide chlorhydrique à l'acide ainsi formé ne donne pas un meilleur rendement.

Parmi les autres préparations de l'acide *p*.nitrocinnamique signalées dans la littérature nous citerons :

La nitration de l'acide cinnamique qui conduit toujours à un mélange d'acides para et ortho nitrocinnamiques dont la séparation parfaite est difficile.

La condensation du *p*.nitrobenzaldéhyde avec l'acide malonique qui donne, d'après Dutt <sup>(29)</sup>, un rendement de 82 p. 100 en acide *p*.nitrocinnamique.

La condensation du *p*.nitrobenzaldéhyde avec l'acétate de sodium ; le rendement en acide *p*.nitrocinnamique est dans ce cas de 90 p. 100 d'après Alway et Bonner <sup>(30)</sup>.

L'acide *p*.nitro  $\alpha$  méthylcinnamique peut être préparé par condensation du chlorure de *p*.nitrophényldiazonium soit avec l'acide méthacrylique, ses esters ou le nitrile correspondant, soit avec les acides citraconique et mésaconique.

Dhingra et Mathur <sup>(27)</sup> à partir des acides citraconique et mésaconique, puis Krishnamurti et Mathur <sup>(24)</sup> à partir des mêmes acides et de l'acide méthacrylique, signalent l'obtention directe, en présence d'acétate de sodium et de chlorure cuivrique, de l'acide *p*.nitro  $\alpha$  méthylcinnamique. Le rendement est de 20 p. 100 à partir de l'acide méthacrylique en l'absence d'acétone ; il est insignifiant à partir des diacides si l'on opère dans l'acétone aqueux <sup>(27)</sup>, meilleur en l'absence d'acétone <sup>(24)</sup>.

La condensation du diazo avec le méthacrylonitrile ou un ester méthacrylique, même en présence d'acétate de sodium, conduit aux dérivés correspondants de l'acide *p*.nitro  $\alpha$  méthyl  $\alpha$  chlorhydrocinnamique.

C'est ainsi que L'Écuyer et Olivier <sup>(20)</sup> ont obtenu, à partir du méthacrylate de méthyle, en opérant dans l'acétone aqueux en présence d'acétate de sodium et de chlorure cuivrique, le *p*.nitro  $\alpha$  chloro  $\alpha$  méthylhydrocinnamate de méthyle avec un rendement de 67 p. 100 ; le passage de ce composé à l'acide *p*.nitro  $\alpha$  méthylcinnamique aurait lieu par action de l'acide chlorhydrique à 20 p. 100. Reprenant cette condensation sans acétate de sodium, dont la présence est ici superflue nous avons obtenu un rendement en ester de 55 p. 100 ; la transformation en acide

<sup>(29)</sup> S. DUTT, *J. Indian Chem. Soc.*, 1924, 1, 300 ; *Zentralblatt*, 1925, 2, 1852.

<sup>(30)</sup> F. J. ALWAY et W. D. BONNER, *Am. Chem. J.*, 1904, 32, 392.

*p.*-nitro  $\alpha$  méthylcinnamique a pu être effectuée, non par l'acide chlorhydrique à 20 p. 100 qui conduit à l'acide *p.*-nitro  $\alpha$  chloro  $\alpha$  méthylhydrocinnamique, mais au moyen d'une solution de potasse dans le méthanol.

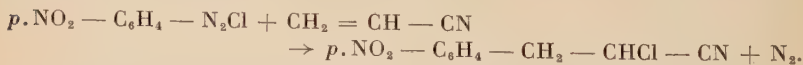
A partir du nitrile méthacrylique nous avons obtenu en opérant dans l'acétone aqueux, en présence de chlorure cuivrique et avec ou sans acétate de sodium, le *p.*-nitro  $\alpha$  chloro  $\alpha$  méthylhydrocinnamionitrile. Comme dans le cas du *p.*-nitro  $\alpha$  chlorohydrocinnamionitrile, le traitement par un alcali conduit à un produit de décomposition non identifié. La transformation en acide *p.*-nitro  $\alpha$  méthylcinnamique doit être effectuée en deux étapes : hydrolyse de la fonction nitrile par l'acide chlorhydrique, puis arrachement d'une molécule d'acide chlorhydrique par la potasse alcoolique, l'acide *p.*-nitro  $\alpha$  chloro  $\alpha$  méthylhydrocinnamique se comportant différemment de son nitrile vis-à-vis des alcalis. Le rendement final en acide *p.*-nitro  $\alpha$  méthylcinnamique est de 5 à 10 p. 100.

Parmi les autres préparations de l'acide *p.*-nitro  $\alpha$  méthylcinnamique signalées dans la littérature nous citerons :

La nitration de l' $\alpha$  méthylcinnamate de méthyle <sup>(31)</sup> qui conduit à un mélange d'esters para et orthonitrocinnamiques dont on soumet l'isomère para à l'hydrolyse.

La condensation du *p.*-nitrobenzaldéhyde avec l'aldéhyde propionique en présence de soude caustique, suivie de l'oxydation de l'aldéhyde *p.*-nitro  $\alpha$  méthylcinnamique formé, au moyen d'oxyde d'argent <sup>(32)</sup>.

PRÉPARATION DE R : — (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> — : ACIDE *p.*-AMINOHYDROCINNAMIQUE. — Nos matières de départ sont la *p.*-nitraniline que l'on transforme en diazo et l'acrylonitrile :



On dissout par chauffage 126 g de *p.*-nitraniline dans 540 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique à 16 p. 100. On laisse refroidir la solution puis on y ajoute 750 g de glace. On agite fortement en versant d'un coup une solution refroidie de 66 g de nitrite de sodium dans 150 cm<sup>3</sup> d'eau et on laisse reposer une demi-heure. On filtre et on ajoute au filtrat une solution de 53 g de nitrile acrylique dans 450 cm<sup>3</sup> d'acétone. On laisse environ 40 minutes en contact puis on ajoute 18 g de chlorure cuivreux en poudre en évitant que la température ne s'élève au-dessus de 30°. Il y a un dégagement immédiat d'azote cependant qu'un produit huileux se dépose puis se solidifie. On essore le précipité et on le soumet à un entraînement à la vapeur d'eau ; le *p.*-chloronitrobenzène est entraîné. Le résidu est repris par l'alcool méthylique : on fait bouillir avec du noir animal, on filtre, dans la solution refroidie, on précipite l' $\alpha$  chloro *p.*-nitrohydrocin-

<sup>(31)</sup> L. EDELEANO, *Berichte*, 1887, 20, 620.

<sup>(32)</sup> J. BIEHRINGER, *Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie*, 1900, 1235.

namonitrile par l'eau. Le produit brut, essoré et séché, pèse 145 g et fond à 97°-98°. Il est suffisamment pur pour la suite des opérations.

Par recristallisation dans l'acétone ou l'alcool méthylique on obtient le produit pur. F : 110°-111°.

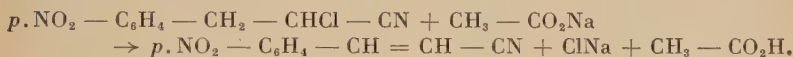
*Anal.* : Tr. p. 100 : N, 13,2. — Calculé pour  $C_9H_7O_2N_2Cl$  : 13,3 ; tr. : Cl, 16,3 ; calc. : 16,85.

*Action de la soude sur l'α chloro p. nitrohydrocinnamonitrile.* — L'essai de transformation directe de l'α chloro *p. nitrohydrocinnamonitrile* en acide *p. nitrocinnamique* par la soude alcoolique a conduit à la décomposition du composé initial et la formation d'un produit qui n'a pas été identifié. De petites quantités d'acide *p. nitrocinnamique* très impur ont pu toutefois être isolées.

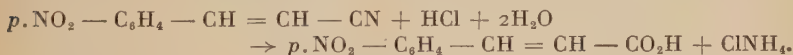
La transformation a dû être effectuée en deux étapes :

— Arrachement d'une molécule d'acide chlorhydrique.

— Hydrolyse de la fonction nitrile.



250 g de l'α chloro *p. nitrohydrocinnamonitrile* dans 1 400 cm<sup>3</sup> d'alcool éthylique à ébullition sont traités par une solution bouillante de 500 g d'acétate de sodium cristallisé, dans 400 cm<sup>3</sup> d'eau. On fait bouillir 7 heures ; la solution laisse déposer à la longue un précipité brun. On essore à chaud et on recristallise le précipité dans le chlorobenzène en présence de noir animal. On obtient environ 100 g de *p. nitrocinnamonitrile*. F : 202°.



On traite 100 g de *p. nitrocinnamonitrile* par l'acide chlorhydrique concentré, à ébullition pendant 20 heures. On essore le précipité d'acide *p. nitrocinnamique* qu'on purifie en le dissolvant dans l'ammoniaque à 10 p. 100 et en le reprécipitant, après filtration de la solution, par l'acide chlorhydrique. Le produit essoré, lavé et séché, fond à F : 285°. Poids : 90 g.

*Anal.* : Tr. p. 100 : N, 7,4. — Calculé pour  $C_9H_7O_4N$  : 7,25.

La transformation du *p. nitro α chlorhydrocinnamonitrile* en acide *p. nitrocinnamique* peut être réalisée en hydrolysant d'abord la fonction nitrile puis en arrachant une molécule d'acide chlorhydrique à l'acide formé.

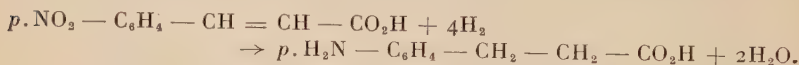
L'hydrolyse, qu'on effectue par ébullition avec de l'acide chlorhydrique concentré pendant 20 heures conduit à l'acide *p. nitro α chlorhydrocinnamique* :



fondant à F : 121° après cristallisation dans le chloroforme.

*Anal.* : Tr. p. 100 : N, 6,25. — Calculé pour  $C_9H_8O_4NCl$  : 6,1 ; tr. : Cl, 15,5 ; calc. : 15,45.

Ce dernier, traité à chaud par une suspension de bicarbonate de sodium dans l'éthanol à 80 p. 100, est transformé en acide *p*.nitrocinnamique (F : 284°-285°). Cette transformation n'a pu être réalisée en employant l'acétate de sodium dans des conditions identiques.

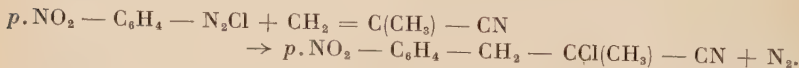


40 g d'acide *p*.nitrocinnamique, dissous dans le volume minimum de soude à 1 p. 100 (1 litre environ), sont réduits à froid par l'hydrogène sous une pression de 50 kg/cm<sup>2</sup>, en présence de nickel de Raney. Après réduction, on filtre la solution, on acidifie par l'acide acétique concentré et on concentre la solution sous vide. L'acide *p*.aminohydrocinnamique cristallise. On l'essore et on le recristallise dans l'eau en présence de noir animal. F : 135°. Poids : 20 g.

*Anal.* : Tr. p. 100 : N, 8,55. — Calculé pour C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N : 8,5.

PRÉPARATION DE R : — CH<sub>2</sub> — CH(CH<sub>3</sub>) — ; ACIDE *p*.AMINO α MÉTHYLHYDROCINNAMIQUE. — Nos matières de départ sont la *p*.nitraniline que l'on transforme en diazo et le méthacrylonitrile ou le méthacrylate de méthyle.

*A partir du méthacrylonitrile :*



38 g de *p*.nitraniline sont dissous dans 300 cm<sup>3</sup> d'acétone ; on ajoute successivement à la solution 82 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré et 250 g de glace. On agite fortement en versant d'un coup une solution refroidie de 20 g de nitrite de sodium dans 50 cm<sup>3</sup> d'eau. On laisse reposer pendant une demi-heure puis on ajoute une solution de 20 g de méthacrylonitrile dans 100 cm<sup>3</sup> d'acétone et 15 g de chlorure cuivrique. On laisse revenir à température ordinaire ; il se produit alors un dégagement d'azote en même temps que se dépose une huile que l'on décante et qu'on soumet à un entraînement à la vapeur d'eau pour entraîner le *p*.chloronitrobenzène qu'elle contient. Le résidu, huileux, est abandonné jusqu'à solidification, et le solide obtenu est broyé et lavé avec un peu d'alcool méthylique. Il reste une poudre qui, cristallisée de l'alcool méthylique en présence de noir animal, fond à 61° ; c'est le *p*.nitro α chloro α méthylhydrocinnamonitrile.

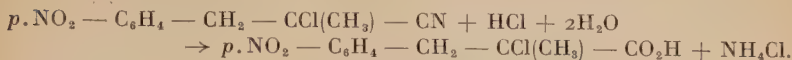
*Anal.* : Tr. p. 100 : N, 12,2. — Calculé pour C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl : 12,45 ; tr. : Cl, 16,1 ; calc. : 15,8.

*Action de la potasse alcoolique sur le p.nitro α chloro α méthylhydrocinnamonitrile.* — Comme dans le cas du *p*.nitro α chlorohydrocinnamonitrile, l'action de l'alcali conduit à un produit de décomposition qui n'a pas été identifié.

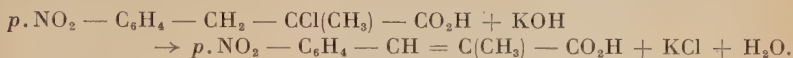
La transformation en acide *p*.nitro α méthylcinnamique a donc été également réalisée en deux étapes :

— Hydrolyse de la fonction nitrile.

— Arrachement d'une molécule d'acide chlorhydrique.



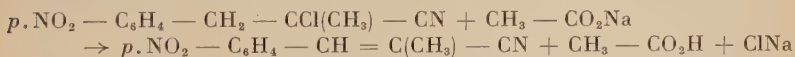
Une solution de *p*.nitro  $\alpha$  chloro  $\alpha$  méthylhydrocinnamonitrile dans un mélange d'acide acétique cristallisable et d'acide chlorhydrique concentré est maintenue à ébullition pendant 20 heures, puis jetée dans un excès d'eau. On essore le précipité qui se forme, on le dissout dans l'ammoniaque à 10 p. 100 et on filtre la solution que l'on acidifie subséquemment par l'acide chlorhydrique. L'acide *p*.nitro  $\alpha$  chloro  $\alpha$  méthylhydrocinnamique qui se sépare est essoré, lavé, séché et cristallisé dans le chloroforme en présence de noir animal. F : 140°-141°.



Une solution de 5 g d'acide *p*.nitro  $\alpha$  chloro  $\alpha$  méthylhydrocinnamique dans 30 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique additionnée d'une solution de 5 g de potasse dans 30 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique est maintenue 2 heures à ébullition au bain-marie. On jette la solution dans un excès d'eau et on acidifie par l'acide chlorhydrique. L'acide *p*.nitro  $\alpha$  méthylcinnamique qui précipite est recristallisé dans l'alcool éthylique à 85 p. 100. F : 206°.

*Anal.* : Tr. p. 100 : N, 6,9. — Calculé pour C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N : 6,75.

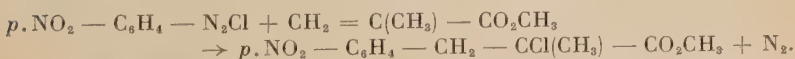
La transformation du *p*.nitro  $\alpha$  chloro  $\alpha$  méthylhydrocinnamonitrile en acide *p*.nitro  $\alpha$  méthylcinnamique peut être réalisée en arrachant d'abord une molécule d'acide chlorhydrique par l'acétate de sodium, puis en hydrolysant la fonction nitrile. Cette transformation est cependant d'un emploi beaucoup moins commode que la précédente car le *p*.nitro  $\alpha$  méthylcinnamonitrile formé suivant la réaction :



ne se sépare pas de la solution hydroalcoolique comme le *p*.nitrocinnamonitrile. Cette solution doit être jetée dans un excès d'eau pour qu'il apparaisse un précipité que l'on recristallise dans l'alcool méthylique. On arrive ainsi avec difficulté à isoler du *p*.nitro  $\alpha$  méthylcinnamonitrile de point de fusion F : 67°-68°.

*Anal.* : Tr. p. 100 : N, 15,0. — Calculé pour C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> : 14,9.

*A partir du méthacrylate de méthyle :*



63 g de *p*.nitraniline sont dissous dans 450 cm<sup>3</sup> d'acétone et 135 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré. On refroidit cette solution vers 5°-10° et, en agitant, on y ajoute successivement 300 g de glace et d'un coup une solution de 33 g de nitrite de sodium dans 75 cm<sup>3</sup> d'eau. On laisse alors reposer pendant



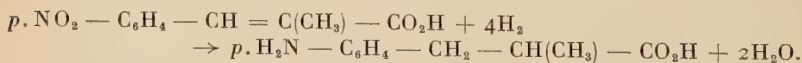
20 minutes et on ajoute une solution de 45 g de méthacrylate de méthyle dans 300 cm<sup>3</sup> d'acétone et 25 g de chlorure cuivrique. En laissant revenir à température ordinaire, l'azote commence à se dégager vers 10° et un produit cristallin se dépose. C'est le *p*.nitro  $\alpha$  chloro  $\alpha$  méthylhydrocinnamate de méthyle qu'on recristallise de l'alcool méthylique. On en obtient 65 g. F : 103°.

La solution du *p*.nitro  $\alpha$  chloro  $\alpha$  méthylhydrocinnamate de méthyle dans un mélange d'acide acétique cristallisable et d'acide chlorhydrique concentré, chauffée pendant 20 heures à ébullition, conduit à l'acide *p*.nitro  $\alpha$  chloro  $\alpha$  méthylhydrocinnamique (F : 140°-141° après recristallisation dans le chloroforme). Nous avons constaté que par traitement du même ester à l'acide chlorhydrique 20 p. 100, il se forme également l'acide *p*.nitro  $\alpha$  chloro  $\alpha$  méthylhydrocinnamique et non l'acide *p*.nitro  $\alpha$  méthylcinnamique comme l'ont indiqué L'Écuyer et Olivier (20). Nous sommes passés du *p*.nitro  $\alpha$  chloro  $\alpha$  méthylhydrocinnamate de méthyle à l'acide *p*.nitro  $\alpha$  méthylcinnamique par action de la potasse alcoolique à chaud :



Une solution de 55 g de *p*.nitro  $\alpha$  chloro  $\alpha$  méthylhydrocinnamate de méthyle dans 300 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique, additionnée d'une solution de 55 g de potasse dans 300 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique, est maintenue pendant 3 heures à ébullition au bain-marie; après quoi on jette la solution dans 3,5 litres d'eau et on acidifie à l'acide chlorhydrique. L'acide *p*.nitro  $\alpha$  méthylcinnamique qui précipite est recristallisé dans l'alcool éthylique à 85 p. 100; on en obtient 20 g. F : 206°.

*Anal.* : Tr. p. 100 : N, 6,75. — Calculé pour C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N : 6,75.



16 g d'acide *p*.nitro  $\alpha$  méthylcinnamique sont réduits dans les mêmes conditions que l'acide *p*.nitrocinnamique. On obtient après recristallisation dans l'eau 8 g d'acide *p*.amino  $\alpha$  méthylhydrocinnamique de point de fusion F : 126°.

*Anal.* : Tr. p. 100 : N, 7,9. — Calculé pour C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N : 7,8.

***Recherche d'une méthode de condensation conduisant à la synthèse d'un dérivé monoaminé en position para et excluant la présence de dérivé o.aminé et diaminé.***

ESSAI DE CONDENSATION DE L'ACIDE  $\beta$  BROMOPROPIONIQUE AVEC L'AZOBENZÈNE. — On chauffe à légère ébullition une solution d'acide  $\beta$  bromopropionique et d'azobenzène en quantités sensiblement équimoléculaires dans le white-spirit (Eb : 90°-120°), en présence de chlorure d'aluminium. Au bout de 4 heures, on jette la masse dans l'eau. La couche organique est décantée, lavée et extraite à la soude caustique à 10 p. 100. En acidifiant la solution alcaline obtenue par l'acide chlorhydrique on n'obtient aucun précipité.

Un essai prolongé de condensation effectué en solution dans l'éther de pétrole (Eb : 30°-45°), avec le bromure d'aluminium comme catalyseur reste aussi sans résultat.

**ESSAI DE CONDENSATION DE L'ACIDE  $\beta$  BROMOPROPIONIQUE AVEC L'ACÉTANILIDE.** — On chauffe 6 heures à ébullition une solution d'acide  $\beta$  bromopropionique et d'acétanilide dans le chlorure d'éthylène en présence de chlorure d'aluminium. On jette la masse dans l'eau. La couche organique est lavée de nombreuses fois par décantation et séchée. Après évaporation du chlorure d'éthylène, il reste un produit fondant vers 110°, c'est de l'acétanilide.

**Essais de préparation d'un acide aminé à longue chaîne :**



**Méthode par nitration de l'acide  $\omega$ -phénylundécanoïque.**

**PRÉPARATION DE L'ACIDE  $\omega$  PHÉNYLUNDÉCANOÏQUE.** — En vue de préparer l'acide  $\omega$  phénylundécanoïque, nous avons condensé l'acide undécylénique et son ester méthylique avec le benzène, reprenant ainsi les travaux de Fourneau et Baranger<sup>(33)</sup>, qui ont condensé successivement l'undécylénate d'éthyle, l' $\omega$  bromoundécanoate d'éthyle et l'acide undécylénique avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium.

Dans le cas de l'undécylénate d'éthyle et de l'acide lui-même, le radical phényl peut se fixer sur l'un ou l'autre des carbones de la double liaison, de plus, une migration de cette dernière n'est pas exclue, ce qui implique la possibilité de formation de deux isomères ou plus de l'acide phénylundécanoïque. En fait, parmi les produits résultant de la condensation de l'undécylénate d'éthyle avec le benzène, Fourneau et Baranger ont séparé deux produits qu'ils supposent être l' $\omega$  et l' $\omega^{-1}$  phénylundécanoates d'éthyle :

Isomère $\omega$ : $E_{1,7} \sim 156^\circ$	$E_{18} : 190^\circ\text{-}200^\circ$ .
Isomère $\omega^{-1}$ : $E_{1,7} \sim 176^\circ$	$E_{18} : 205^\circ$

La condensation de l' $\omega$  bromoundécanoate d'éthyle avec le benzène leur a donné les deux mêmes esters.

Par saponification de ces esters et par condensation directe de l'acide undécylénique avec le benzène, Fourneau et Baranger ont obtenu les deux isomères  $\omega$  et  $\omega^{-1}$  de l'acide phénylundécanoïque :

Isomère $\omega$ : $E_{15} : 198^\circ$	Amide : F : $57^\circ$
Isomère $\omega^{-1}$ : $E_{16} : 225^\circ$	Amide : F : $79^\circ$

<sup>(33)</sup> E. FOURNEAU et P. M. BARANGER, Br. Fr. 679 041 ; *Bull. Soc. Chim.*, 1931 [4], 49 1161.

Toutefois, ces auteurs n'ont fourni aucune preuve à l'appui de leur hypothèse quant à la constitution des composés obtenus. Or, il peut paraître surprenant que ce soit l'isomère  $\omega$  qui ait le point d'ébullition le plus bas et l'amide correspondant, le point de fusion le plus bas, alors que les points de fusion et d'ébullition des composés  $\omega^{-1}$  connus, sont moins élevés que ceux des composés  $\omega$ .

Nos condensations ont été effectuées en présence de divers catalyseurs : chlorure d'aluminium, tétrachlorure de titane, tétrabromure de titane. Le chlorure d'aluminium et le tétrachlorure de titane donnent des résultats semblables qualitativement et quantitativement ; il apparaît, à côté des isomères de l'acide phénylundécanoïque, des dérivés chlorés, provenant de l'addition sur l'acide undécylénique, de l'acide chlorhydrique dégagé au cours de la réaction. Ces dérivés peuvent être séparés des acides phénylundécanoïques par distillation. Par contre, en condensant l'acide undécylénique avec le benzène en présence de tétrabromure de titane, il se forme une assez forte proportion de produits d'addition entre ce dernier et l'acide undécylénique, ainsi que des acides bromoundécanoïques qui se condensent difficilement avec le benzène en présence du catalyseur employé, de telle sorte que le rendement en acides phénylundécanoïques est insignifiant. De plus, les températures d'ébullition des acides bromoundécanoïques et phénylundécanoïques étant très voisines, il est nécessaire, pour les séparer de les soumettre à l'action de la potasse alcoolique qui transforme les acides bromoundécanoïques en acides undécylénique et isoundécylénique, dont les points d'ébullition sont éloignés de ceux des acides phénylundécanoïques.

### *Expériences :*

CONDENSATION DE L'ACIDE UNDECYLENIQUE AVEC LE BENZENE EN PRESENCE DE CHLORURE D'ALUMINIUM. — Nous avons contrôlé tout d'abord que dans les conditions de l'expérience, il ne se produit pas d'isomérisation de l'acide undécylénique et que, par conséquent, il ne peut se former que les deux isomères  $\omega$  et  $\omega^{-1}$  de l'acide phénylundécanoïque ; pour cela, de l'acide undécylénique commercial purifié, fondant à 22°, est chauffé durant plusieurs heures avec du chlorure d'aluminium vers 60° ; on jette le mélange sur la glace et l'acide chlorhydrique, puis on extrait à l'éther. Après lavage et séchage de la solution éthérée, on chasse l'éther et on distille la totalité du produit sous vide : l'acide obtenu après distillation fond à 22°, comme le produit de départ. Une proportion même très faible d'acide isoundécylénique aurait notablement abaissé ce point de fusion.

*Préparation.* — 150 g d'acide undécylénique en solution dans 200 cm<sup>3</sup> de benzène anhydre sont coulés lentement sur 100 g de chlorure d'aluminium. La réaction démarre à froid ; la masse s'échauffe et il se dégage de l'acide

chlorhydrique. Quand la réaction s'est calmée, on chauffe encore pendant 6 heures aux environs de  $80^{\circ}$ , puis on jette le mélange sur de la glace additionnée d'acide chlorhydrique. On laisse reposer pendant une nuit, on décante la couche benzénique, on la lave par décantation à l'acide chlorhydrique 10 p. 100, puis à l'eau et on la sèche sur du chlorure de calcium anhydre. On distille le benzène sous pression ordinaire ; la majeure partie de l'acide undécylénique non transformé passe sous 15 mm jusqu'à  $180^{\circ}$  et le résidu est distillé sous un vide de 1 mm jusqu'à  $190^{\circ}$ . On recueille la fraction  $E_1$  :  $140^{\circ}$ - $190^{\circ}$ , que l'on redistille ; on sépare deux fractions :

- 1 $^{\circ}$   $E_{0,8}$  :  $140^{\circ}$ - $185^{\circ}$  ;
- 2 $^{\circ}$   $E_{0,8}$  :  $185^{\circ}$ - $190^{\circ}$  (60 g).

Au cours de la distillation de la première fraction, la température d'ébullition monte régulièrement de  $140^{\circ}$  à  $185^{\circ}$  ; la distillation de la deuxième fraction, par contre, se fait sensiblement en palier.

La fraction  $E_{0,8}$  :  $140^{\circ}$ - $185^{\circ}$  est soumise à une nouvelle distillation ; on en sépare une fraction  $E_{1,7}$  :  $175^{\circ}$ - $180^{\circ}$  (5 g) dont l'indice d'acide correspond à un poids moléculaire de 234. P. M. de l'acide phénylundécanoïque : 262. Cette fraction est constituée par un mélange des acides chloroundécanoïques et d'acide phénylundécanoïque.

La fraction  $E_{0,8}$  :  $185^{\circ}$ - $190^{\circ}$  (60 g) a un poids moléculaire de 259. Elle est donc constituée par de l'acide phénylundécanoïque.

**CONDENSATION DE L'ACIDE UNDÉCYLÉNIQUE AVEC LE BENZÈNE EN PRÉSENCE DE TÉTRACHLORURE DE TITANE.** — Travaillant sensiblement dans les mêmes conditions que dans l'opération précédente, nous avons obtenu 10 g d'acide phénylundécanoïque ( $E \sim 185^{\circ}$ ) à partir de 35 g d'acide undécylénique.

**CONDENSATION DE L'ACIDE UNDÉCYLÉNIQUE AVEC LE BENZÈNE EN PRÉSENCE DE TÉTRABROMURE DE TITANE.**

100 g d'acide undécylénique, 300 cm<sup>3</sup> de benzène anhydre et 50 g de tétrabromure de titane sont chauffés pendant 4 heures aux environs de  $80^{\circ}$ . Le produit de la réaction est jeté sur de la glace additionnée d'acide chlorhydrique. On décante, lave la couche benzénique et la sèche sur du chlorure de calcium anhydre. Après avoir distillé le benzène sous pression ordinaire et la majeure partie de l'acide undécylénique non transformé sous 15 mm, on sépare sous 0,3-0,5 mm deux fractions :

- 1 $^{\circ}$   $E_{0,3}$  :  $167^{\circ}$ - $168^{\circ}$  (25 g) ;
- 2 $^{\circ}$   $E_{0,5}$  :  $175^{\circ}$ - $178^{\circ}$  (25 g).

L'indice d'acide de la fraction  $E_{0,3}$  :  $167^{\circ}$ - $168^{\circ}$  correspond à un poids moléculaire de 196. Cette fraction est donc constituée principalement par de l'acide undécylénique.

Le poids moléculaire de la fraction  $E_{0,5}$  :  $175^{\circ}$ - $178^{\circ}$  est de 260. Elle est constituée par des acides bromoundécanoïques mélangés à de petites quantités

d'acide phénylundécanoïque : Br p. 100 calculé pour  $\text{BrC}_{10}\text{H}_{20} - \text{CO}_2\text{H}$  30,2 ; trouvé : 25,8.

Le tétrabromure de titane ne convient donc pas comme agent de condensation.

CONDENSATION DE L'UNDÉCYLÉNATE DE MÉTHYLE AVEC LE BENZÈNE EN PRÉSENCE DE CHLORURE D'ALUMINIUM.

255 g d'undécylénate de méthyle en solution dans 300 cm<sup>3</sup> de benzène sont coulés lentement sur 150 g de chlorure d'aluminium. La masse s'échauffe et il se dégage de l'acide chlorhydrique. Quand la réaction vive est terminée, on chauffe encore pendant 4 heures vers 60°-70°, puis on jette la masse sur de la glace additionnée d'acide chlorhydrique. On décante, lave et sèche la couche benzénique sur chlorure de calcium. Après avoir distillé le benzène sous pression ordinaire et la majeure partie de l'undécylénate de méthyle non transformé sous 15 mm, on recueille sous 1,8 mm une première fraction de 7 g passant à 150°-160° puis une fraction importante de 54 g passant à 165°, que l'on redistille.

Le poids moléculaire de la fraction  $E_{1,8}$  : 150°-160° trouvé par saponification à la potasse alcoolique est de 265. P. M. du phénylundécanoate de méthyle : 276. Cette fraction est constituée par un mélange des chloroundécanoates de méthyle et de phénylundécanoate de méthyle.

La fraction  $E_{1,8}$  : 165° a un poids moléculaire de 274. Elle est donc constituée par du phénylundécanoate de méthyle.

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 78,1. — Calculé pour  $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_2$  : 78,26 ; tr. : H, 10,6 ; calc. : 10,14.

Le phénylundécanoate de méthyle ainsi obtenu, saponifié par la potasse alcoolique, conduit à l'acide phénylundécanoïque :  $E_{1,3}$  : 187-190°.

CONDENSATION DE L'UNDÉCYLÉNATE DE MÉTHYLE AVEC LE BENZÈNE EN PRÉSENCE DE TÉTRACHLORURE DE TITANE. — En opérant sensiblement dans les mêmes conditions nous avons obtenu 5 g de phénylundécanoate de méthyle ( $E_{2,3}$  : 170°-175°) à partir de 35 g d'undécylénate de méthyle.

CONCLUSION. — Dans chacune des condensations nous avons donc obtenu une fraction principale constituée par un acide ou un ester phénylundécanoïque. D'après son point d'ébullition cette fraction ne peut correspondre qu'à la fraction dite  $\omega^{-1}$  de Fourneau et Baranger. Quant à la fraction dont le point d'ébullition est immédiatement inférieur et qui devrait correspondre à la fraction dite  $\omega$  de Fourneau et Baranger, nos analyses montrent qu'elle n'est pas constituée par de l'acide ou de l'ester phénylundécanoïque isomère du précédent.

Il en résulte que l'acide phénylundécanoïque de notre fraction principale est soit l'un des deux isomères  $\omega$  ou  $\omega^{-1}$ , soit beaucoup plus vraisemblablement un mélange des deux que la proximité de leurs points



d'ébullition rend très difficiles à séparer. L'obtention de l'acide  $\omega$  phénylundécanoïque pur est donc impossible par cette méthode ; la preuve de sa pureté absolue serait d'ailleurs difficile à établir.

### *Nitration de l'acide phénylundécanoïque*

(mélange des isomères  $\omega$  et  $\omega^{-1}$ ).

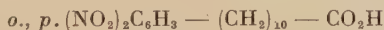
La nitration par le mélange sulfonitrique ou par l'acide nitrique seul ne permet pas de s'arrêter au dérivé mononitré. Tous nos essais ont conduit soit au dérivé dinitré, soit à des mélanges de dérivés mononitrés en ortho et para et de dinitré. Les produits obtenus sont huileux à température ordinaire, non cristallisables et non distillables.

L'acide 2-4 dinitrophénylundécanoïque se prépare facilement :

A 20 g d'acide phénylundécanoïque refroidi par un bain de glace, on ajoute goutte à goutte, en agitant, un mélange de 20 cm<sup>3</sup> d'acide nitrique fumant et 20 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré. On laisse reposer une heure à température ordinaire puis on jette la masse dans l'eau : une huile orangée se dépose qu'on décante et dissout dans la soude à 10 p. 100. On reprécipite par de l'acide chlorhydrique à 10 p. 100, on extrait à l'éther, on sèche sur sulfate de soude et on distille l'éther. On obtient une huile visqueuse.

*Anal.* : Tr. p. 100 : N, 7,9. — Calculé pour C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> : 7,95.

Le corps obtenu est le mélange des deux isomères suivants :



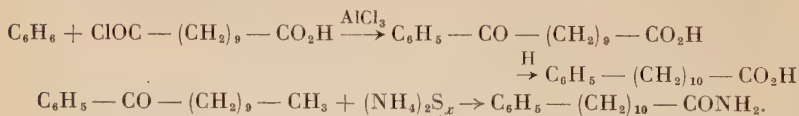
et :  $o., p. (\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3 - \text{CH}(\text{CH}_3) - (\text{CH}_2)_8 - \text{CO}_2\text{H}.$

RECHERCHE D'UN MODE DE PRÉPARATION DE L'ACIDE  $\omega$  PHÉNYLUNDÉCANOÏQUE PUR. — La réaction de condensation de l'acide  $\omega$  bromoundécanoïque avec le benzène ne peut être retenue car nous avons vu qu'elle est susceptible de conduire également à un mélange des acides  $\omega$  et  $\omega^{-1}$  phénylundécanoïques.

Nous avons alors essayé la condensation du bromure de phénylmagnésium avec l'acide  $\omega$  bromoundécanoïque en milieu étheré. Au fur et à mesure de son introduction dans la solution de magnésien l'acide bromoundécanoïque réagit par sa fonction acide et précipite sous forme de sel insoluble ; il faut deux molécules de magnésien pour une d'acide bromoundécanoïque. La condensation n'a pas lieu dans ces conditions. En jetant la masse dans l'eau et en acidifiant il précipite l'acide  $\omega$  bromoundécanoïque de départ.

Ainsi que nous l'avons vu au chapitre premier il aurait été théorique-

ment possible de préparer l'acide  $\omega$  phénylundécanoïque par l'une des deux réactions suivantes :



Ayant entre-temps effectué la nitration du mélange des isomères  $\omega$  et  $\omega^{-1}$  de l'acide phénylundécanoïque nous avons constaté qu'il était pratiquement impossible d'isoler un acide *p*.nitrophénylundécanoïque pur. Dans ces conditions la préparation de l'acide  $\omega$  phénylundécanoïque devenait superflue et nous avons abandonné cette méthode dans son ensemble.

### Méthodes par condensation.

**ESSAI DE CONDENSATION DE L'ACIDE UNDÉCYLÉNIQUE AVEC L'AZOBENZÈNE.** — Une solution de 20 g d'azobenzène, 20 g d'acide undécylénique et 1,5 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré dans 80 cm<sup>3</sup> de ligroïne (E : 75°-95°) est chauffée à ébullition pendant 10 heures. On observe une importante résinification. On extrait la solution à la soude 10 p. 100. Par addition d'acide chlorhydrique à la solution alcaline, il précipite une huile qui se solidifie. Le produit isolé est exempt d'azote : c'est de l'acide undécylénique.

**ESSAI DE CONDENSATION DU CHLORURE DE *p*.NITROPHÉNYLDIAZONIUM AVEC LE NITRILE UNDÉCYLÉNIQUE.** — Nous avons signalé précédemment que la condensation du diazo d'une amine aromatique avec un composé éthylénique a lieu lorsqu'il y a, en  $\alpha$  de la double liaison, soit une fonction carbonylée, soit une autre double liaison. Nous avons pu vérifier en effet qu'il est impossible de condenser le chlorure de *p*.nitrophényldiazonium et l'undécène 10 nitrile.

**Expérience.** — On dissout par chauffage 14 g de *p*.nitraniline dans 60 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique à 16 p. 100. Après refroidissement de la solution on ajoute 100 g de glace puis une solution de 7 g de nitrite de sodium dans 20 cm<sup>3</sup> d'eau. On introduit alors une solution de 16,5 g de nitrile undécylénique dans 50 cm<sup>3</sup> d'acétone et 6 gouttes d'émulsol B. On agite le mélange auquel on ajoute par la suite 2 g de chlorure cuivrique. Après cessation du dégagement d'azote on extrait à l'éther ; l'éther est évaporé et l'huile résiduelle soumise à un entraînement à la vapeur d'eau. La presque totalité de l'huile est entraînée, elle est composée de *p*.chlornitrobenzène et de nitrile undécylénique non transformé.

**ESSAI DE COPULATION DU CHLORURE DE *p*.NITROPHÉNYLDIAZONIUM SUR L'ACIDE PHÉNYLUNDÉCANOÏQUE ( $\omega + \omega^{-1}$ ).** — La littérature chimique signale quelques cas de copulation d'amines aromatiques avec

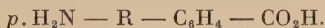
des hydrocarbures aromatiques ; toutefois, il s'agit toujours d'amines portant des substituants électronégatifs tels le reste  $\text{— NO}_2$  et d'hydrocarbures renfermant des groupements électropositifs tels que  $\text{— CH}_3$ . La copulation se fait d'autant mieux que le nombre de ces groupements est plus élevé <sup>(34)</sup> ; elle peut même atteindre un rendement de 84 p. 100 dans le cas de la picramine et du pentaméthylbenzène <sup>(35)</sup>.

En employant comme amine la *p.* nitraniline, nous n'avons observé aucune copulation ; l'essai a été effectué comme suit :

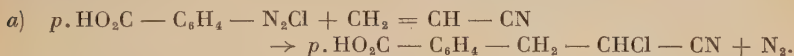
Une dissolution refroidie dans la glace de nitrite de sodium dans l'acide sulfurique concentré est versée dans une solution refroidie de *p.* nitraniline dans l'acide sulfurique concentré. On introduit alors une solution refroidie d'acide phénylundécanoïque dans l'acide acétique cristallisable et l'acide sulfurique concentré. Au bout d'un certain temps on verse le mélange dans l'eau ; on n'observe ni précipité ni coloration.

### CHAPITRE III

#### Préparation d'un acide aminé du type :



R :  $\text{— (CH}_2)_3\text{—}$  : Acide *p.* ( $\gamma$  aminopropyl)benzoïque. — Les matières de départ sont l'acide *p.* aminobenzoïque et le nitrile acrylique :



A une solution de 67 g d'acide *p.* aminobenzoïque dans 500 cm<sup>3</sup> d'acétone, on ajoute 150 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré, puis, après refroidissement par un bain de glace et en agitant, successivement, 300 g de glace et une solution de 36,1 g de nitrite de sodium dans 100 cm<sup>3</sup> d'eau. On laisse reposer pendant 1/2 heure puis on ajoute une solution de 28,5 g de nitrile acrylique dans 250 cm<sup>3</sup> d'acétone et 30 g de chlorure cuivrique. En laissant revenir à température ordinaire, l'azote se dégage et une poudre se dépose. On l'essore, la sèche et la recristallise dans le benzène ; on obtient ainsi 45 g d'acide *p.* (chloro-2 cyano-2 éthyl)benzoïque. F : 162°-165°.

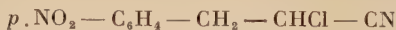
*Anal.* : Tr. p. 100 : N, 6,7. — Calculé pour  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3\text{NCl}$  : 6,7 ; tr. : Cl, 16,9 ; calc. : 16,9.

Ce point de fusion de l'acide *p.* (chloro-2 cyano-2 éthyl)benzoïque est très éloigné du chiffre 108°-109° donné par Brünner et Perger, qui ont réalisé pour la première fois cette condensation <sup>(21)</sup>.

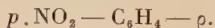
<sup>(34)</sup> K. H. SAUNDERS, *The aromatic diazo compounds*.

<sup>(35)</sup> L. I. SMITH et J. H. PADEN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, 56, 2169.

Le chiffre donné par ces auteurs est certainement inexact, car le *p.*nitro  $\alpha$  chlorhydrocinnamionitrile :

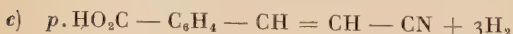


fond déjà à 110° et les dérivés *p.*HO<sub>2</sub>C — C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> —  $\gamma$  ont toujours un point de fusion sensiblement plus élevé que les dérivés :



35 g d'acide *p.* (chloro-2 cyano-2 éthyl)benzoïque sont dissous dans 280 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique. On y ajoute lentement, en agitant, une solution de 32 g de potasse dans 130 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique ; il se forme petit à petit un précipité. On laisse reposer à température ordinaire pendant 2 jours puis on jette la masse dans 3 litres d'eau ; on acidifie alors par l'acide chlorhydrique ; on essore le précipité qui se forme, on le sèche et on le cristallise de l'acide acétique glacial : on obtient 18 g d'acide *p.* (cyano-2 vinyl)benzoïque.

*Anal.* : Tr. p. 100 : N, 8,1. — Calculé pour C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N : 8,1.



10 g d'acide *p.* (cyano-2 vinyl)benzoïque dans 500 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique saturé d'ammoniac à 0° sont hydrogénés vers 90° sous une pression de 80 kg/cm<sup>2</sup>, en présence de nickel de Raney. Après 1 heure la réduction est terminée ; la solution est alors filtrée et évaporée à sec sous vide. On reprend le résidu par de l'acide chlorhydrique et on évapore de nouveau à sec. Le nouveau résidu est repris par l'eau ; la solution est filtrée et additionnée d'ammoniac concentrée jusqu'à réaction alcaline au tournesol. L'acide *p.* ( $\gamma$  aminopropyl)benzoïque (\*), qui précipite, est essoré et recristallisé dans l'eau. F : 285°-290°. Poids : 3 g.

*Anal.* : Tr. p. 100 : N, 7,65. — Calculé pour C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N : 7,8.

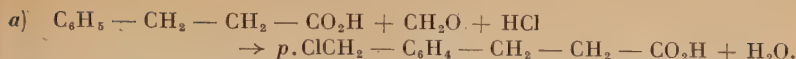
## CHAPITRE IV

### Préparation d'un acide aminé du type :



R : —CH<sub>2</sub>— ; R' : —CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>— : Acide *p.*aminométhylhydrocinnamique. — La matière de départ est l'acide hydrocinnamique.

(\*) Nous avons vu (p. 594) que Blicke et Lilienfeld ont obtenu par une autre méthode ce même acide aminé pour lequel ils signalent une température de décomposition de 290°.



105 g d'acide hydrocinnamique sont placés dans un tricol avec 420 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré et 30 cm<sup>3</sup> d'une solution à 30 p. 100 en poids de formol. On chauffe le mélange pendant 4 heures au bain d'eau vers 55° en l'agitant fortement et en y faisant barboter un courant d'acide chlorhydrique gazeux. On ajoute à nouveau 30 cm<sup>3</sup> de solution de formol et on continue à chauffer pendant 8 heures dans les mêmes conditions. On laisse alors refroidir la masse et on essore le précipité formé sur verre fritté. Après de nombreuses cristallisations dans un mélange formé de deux parties de ligroïne (E : 60°-80°) et d'une partie de benzène on obtient un produit à point de fusion constant F : 120°-121°.

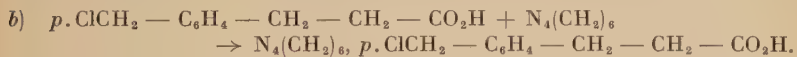
*Anal.* : Tr. p. 100 : Cl, 17,9. — Calculé pour :



Après 3 à 4 recristallisations on isole 26 g d'un produit fondant à 119° (Cl p. 100 : 17,6), dont le degré de pureté est suffisant pour la suite des opérations.

Vérification de la position para :

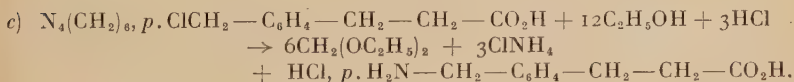
On oxyde 0,5 g d'acide chlorométhylhydrocinnamique par du permanganate de potassium en solution sodique et le diacide obtenu est estérifié par l'alcool méthylique en présence d'acide sulfurique. L'ester diméthylque ainsi préparé, seul et en mélange avec du téréphtalate de méthyle fond à 140° ; il s'agit donc bien de l'acide parachlorométhylhydrocinnamique.



13,6 g d'acide *p.* chlorométhylhydrocinnamique (F : 119°) et 9,5 g d'hexaméthylène tétramine sont mis en solution dans la quantité minima de chloroforme. On chauffe pendant quelques minutes cette solution au bain-marie, puis on l'abandonne pendant 4 jours à température ordinaire. Il précipite 22 g d'un corps blanc qu'on essore ; c'est le composé d'addition :



*Anal.* : Tr. p. 100 : N, 16,0. — Calc. : 16,5.



Le mélange de 21 g de ce composé d'addition, 45 cm<sup>3</sup> d'alcool éthylique à 96 p. 100 et 22 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique à 34 p. 100, est chauffé doucement au bain-marie. Le complexe se dissout petit à petit, puis il apparaît un important précipité composé de chlorure d'ammonium et de chlorhydrate de l'amino-acide cherché. On chauffe encore pendant un certain temps, puis on distille le méthylal formé, soit environ 1/3 de la liqueur. On ajoute à nouveau 22,5 cm<sup>3</sup> d'alcool éthylique à 96 p. 100 et 11 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique à 34 p. 100 et on distille le tiers de la solution. On répète l'addition du mélange

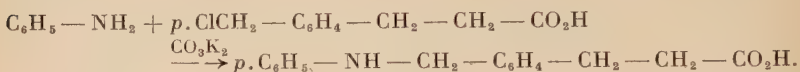


alcool-acide et la distillation, puis on évapore à sec, sous vide, au bain d'eau. On reprend alors le résidu par l'alcool absolu de façon à dissoudre la presque totalité du produit ; l'insoluble est du chlorure d'ammonium. On précipite l'acide aminé par addition goutte à goutte d'ammoniaque concentrée. On essore le précipité d'acide aminé souillé de chlorure d'ammonium et on le recrystallise 2 fois dans l'alcool à 25 p. 100.

L'acide *p*.aminométhylhydrocinnamique obtenu (5 g) commence à se décomposer vers 210°-220° au bloc Maquenne. Sa température de décomposition instantanée se situe vers 255°.

*Anal.* : Tr. p. 100 : N, 7,7. — Calculé pour  $C_{10}H_{13}O_2N$  : 7,8.

**Préparation de l'acide *p*.(anilinométhyl)hydrocinnamique.** — Les matières premières sont l'acide *p*.chlorométhylhydrocinnamique et l'aniline :



On chauffe vers 150°-160°, un mélange de 2 g d'acide *p*.chlorométhylhydrocinnamique, 10 cm<sup>3</sup> d'aniline et 1,6 g de carbonate de potassium. Des bulles d'anhydride carbonique se dégagent dans la masse et de l'eau distille ; au bout de 2 heures le dégagement gazeux cesse. On chauffe encore pendant 1 heure puis on jette la masse dans l'eau. L'aniline est décantée et la couche aqueuse extraite à l'éther. Par addition d'acide acétique à la solution aqueuse il précipite une huile qui se solidifie instantanément. Le précipité, essoré, est recrystallisé dans l'alcool méthylique ; c'est l'acide *p*.anilinométhylhydrocinnamique fondant à F : 120°-121°.

*Anal.* : Tr. p. 100 : N, 5,5. — Calculé pour  $C_{16}H_{17}O_2N$  : 5,5.

## CHAPITRE V

### Polyamides « aromatiques ».

Nous examinerons uniquement dans notre étude les polyamides dont la chaîne ne comprend, à part les groupes peptidiques et les fonctions terminales, que des radicaux arylènes et alcoylènes, à l'exclusion de radicaux alicycliques divalents et d'« hétéroatomes » tels que l'oxygène et le soufre.

Ainsi que nous l'avons vu dans l'introduction, ces polyamides peuvent être de deux sortes :

Ceux provenant de la polycondensation de diacides et de diamines et ceux provenant de la polycondensation d'acides aminés.

Les premiers, qui figurent en assez grand nombre dans les brevets et la littérature chimique en général, ont des structures variées : ils

peuvent provenir de la condensation d'un diacide aromatique avec une diamine aliphatique ou d'une diamine aromatique avec un diacide aliphatique ou enfin d'un diacide aromatique avec une diamine aromatique ; dans chacun de ces cas l'une ou les deux fonctions acide ou amine peuvent être portées par le noyau ou peuvent, au contraire, en être séparées par une chaîne hydrocarbonée aliphatique de nature variable. Nous citerons les polyamides provenant de la condensation :

de l'acide *p*.phénylène diacétique avec une polyméthylène diamine :



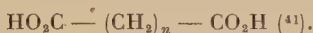
avec la paraxylylène diamine <sup>(37)</sup> ;

d'un acide naphthalène dicarboxylique avec une polyméthylène diamine <sup>(38)</sup> ;

d'un acide phtalique avec la benzidine, une phénylène diamine, une polyméthylène diamine <sup>(39)</sup> ;

d'un acide arylène dipropionique avec une polyméthylène diamine <sup>(40)</sup> ;

d'une diamine aromatique avec un acide polyméthylènedicarboxylique :



de la benzidine, d'une phénylène diamine avec un acide polyméthylène dicarboxylique <sup>(39)</sup> ;

de la *p*.xylylène diamine avec un acide polyméthylène dicarboxylique <sup>(36)</sup> <sup>(37)</sup> ;

d'une diamine du type  $(\text{H}_2\text{N} - \text{CHR})_2\text{Ar}$  avec l'acide sébacique <sup>(42)</sup>.

Les propriétés particulières à chacun de ces polyamides ont été peu décrites dans la littérature et une étude systématique reste à faire.

Les polyamides provenant de la polycondensation d'acides aminés contenant un noyau benzénique dans la chaîne hydrocarbonée se rencontrent rarement dans la littérature. Nous citerons ceux obtenus à partir de l'acide *p*.(β aminoéthyl)benzoïque <sup>(43)</sup> et des nitriles des acides *p*.(aminométhyl)benzoïque et *p*.(aminométhyl)phénylacétique <sup>(6)</sup>. Les propriétés de ces polyamides n'ont pas été étudiées.

Ainsi que nous l'avons déjà dit, les acides aminés que nous avons synthétisés pour les soumettre à la polycondensation peuvent être répartis en trois familles :

<sup>(36)</sup> U. S. Pat. 2 130 948.

<sup>(37)</sup> U. S. Pat. 2 071 253.

<sup>(38)</sup> U. S. Pat. 2 296 555.

<sup>(39)</sup> U. S. Pat. 2 071 250 et 2 071 251.

<sup>(40)</sup> Brit. Pat. 627 733.

<sup>(41)</sup> U. S. Pat. 2 244 192.

<sup>(42)</sup> Brit. Pat. 667 771.

<sup>(43)</sup> Brit. Pat. 461 236.

Dans l'une de ces familles le groupe amine est porté par le noyau benzénique alors que le groupe carboxyle en est séparé par une chaîne hydrocarbonée aliphatique. Nous avons préparé plusieurs acides aminés de ce type : les acides *p*.aminophénylacétique, *p*.aminohydrocinnamique et *p*.amino  $\alpha$  méthylhydrocinnamique.

Dans la deuxième famille le groupe carboxyle est porté par le noyau aromatique alors que le groupe amine en est séparé par une chaîne hydrocarbonée aliphatique. Nous avons préparé l'acide *p*.( $\gamma$  amino-propyl)benzoïque répondant à ce type.

La troisième famille groupe tous les composés dans lesquels les restes amine et carboxyle sont portés par des chaînes hydrocarbonées aliphatiques latérales. Nous avons préparé l'acide *p*.(aminométhyl)hydrocinnamique répondant à ce type.

Les polyamides résultant de la polycondensation des acides aminés du premier type présentent des propriétés anormales : ils sont thermodurcissables, insolubles à une exception près dans le métacrésol et dans l'acide acétique cristallisable bouillants. Malgré une étude poussée décrite dans la partie expérimentale aucune explication plausible n'a pu être trouvée.

Les polyamides résultant de la polycondensation des acides aminés des 2<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup> types sont thermoplastiques, solubles dans le métacrésol et étirables en fils. Ils ont une légère tendance à se décomposer au cours de la polycondensation.

**Polycondensation des acides aminés.** — L'appareil utilisé pour étudier la polycondensation de nos acides aminés est représenté ci-dessous :

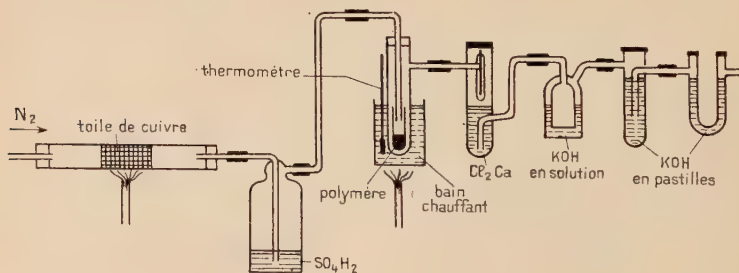


Fig. 1.

Un absorbeur à chlorure de calcium permet de mesurer la quantité d'eau dégagée. Deux absorbeurs à potasse permettent de déceler et de mesurer un dégagement éventuel d'anhydride carbonique.

L'acide aminé est contenu dans un petit tube de verre qu'engaine un second tube de verre plongé dans le bain chauffant. Le poids d'acide aminé utilisé

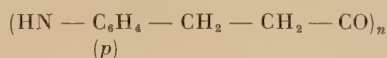
est de 0,5 g environ afin d'obtenir un dégagement d'eau de l'ordre de 0,05 g dans le cas d'une polycondensation à peu près complète.

**Polycondensation de l'acide *p*.aminohydrocinnamique.** — 0,417 g d'acide aminé est chauffé au bain d'huile de paraffine sous un courant d'azote débarrassé d'oxygène par passage sur une toile de cuivre au rouge. A 135° il y a fusion du produit et vers 155° il apparaît un dégagement de bulles dans la masse fondue. C'est de la vapeur d'eau qui se condense dans la partie la plus froide de l'appareil avant d'être entraînée vers l'absorbeur à chlorure de calcium. Après quelques minutes de chauffage le produit devient opaque et se durcit complètement. On continue le chauffage à 155°-160° pendant 1 heure, puis on laisse refroidir dans le courant d'azote.

L'augmentation de poids de l'absorbeur à chlorure de calcium, 0,037 g, correspondant au poids d'eau dégagé, est sensiblement égale à la perte de poids du tube de verre intérieur, 0,036 g. On ne note aucune augmentation de poids des absorbeurs à potasse.

Le poids d'eau dégagé correspond à une étendue  $p$  de la réaction, égale à 0,81, ce qui conduit à un degré de polymérisation moyen  $P : \frac{1}{1-p} : 5,3$  et à un poids moléculaire moyen en nombre :  $M_n : 147 \times 5,3 + 18 : 797$ .

Si l'on admet que l'on a affaire à un polyamide en chaîne :



pour lequel la répartition des poids moléculaires suivant l'étendue de la réaction obéit à la théorie, le poids moléculaire moyen en poids  $M_w : \sum f_i M_i$  du polymère ( $f_i$  étant la fraction en poids des molécules de poids moléculaire  $M_i$ ) est approximativement de 1 500.

Le polymère obtenu est un corps opaque, de couleur jaune clair, dur, cassant, et se ramollissant vers 300°-310°. Contrairement aux polyamides courants il est pratiquement insoluble dans le métacrésol et l'acide acétique cristallisable bouillants (la partie soluble dans le métacrésol peut être reprécipitée par addition d'acétone). La teneur en azote du polymère n'est que de 8,9 p. 100 alors qu'elle devrait être de 9,3 p. 100 d'après la quantité d'eau dégagée. La température de ramollissement du polymère croît avec la durée de la polycondensation ; cette croissance qui est particulièrement rapide au début de la réaction est représentée par la courbe (p. 620).

Les divers échantillons de polymère posés sur le bloc Maquenne à la température de leur ramollissement se redurcissent aussitôt. Il n'est pas possible d'avoir le polymère à l'état fondu. Nous assistons, semble-t-il, à un véritable thermodurcissement du produit, incompatible avec la structure monodimensionnelle attribuée aux polyamides.

Quelles peuvent être les causes de ce thermodurcissement ? Malgré tous les soins apportés à la préparation et à la purification de l'acide *p.* amino-hydrocinnamique, la présence de traces infimes d'hydrocarbostyryle :

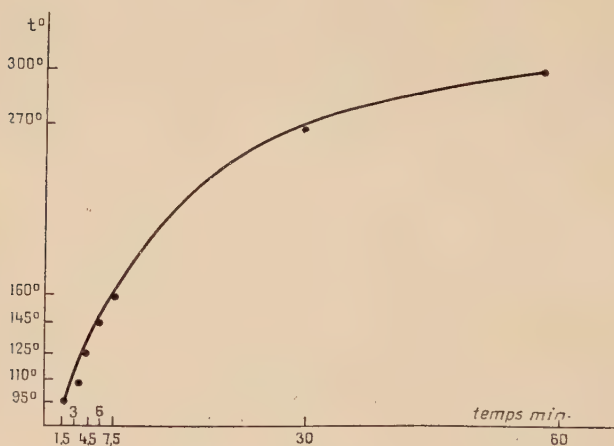
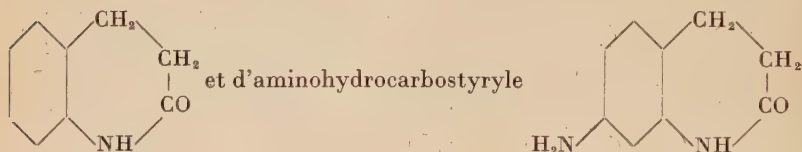
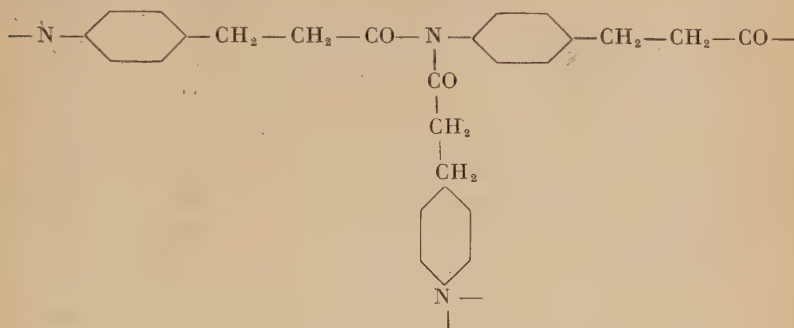


Fig. 2.

ne peut être exclue. Toutefois, le thermodurcissement du polymère ne semble pas pouvoir être imputé à ces deux corps ; en effet l'hydrocarbostyryle qui fond à 163°, un peu au-dessus de la température de polycondensation, est stable à cette température et résiste à un chauffage avec 3 p. 100 d'eau en tube scellé à 200°. Quant à l'aminohydrocarbostyryle, l'ouverture de son cycle lactamique en présence d'eau permettrait bien sa participation à la polycondensation avec formation d'un réseau tridimensionnel, mais cette réaction ne peut se produire à 160°. A cette température l'aminohydrocarbostyryle ne pourrait agir qu'en bloquant la polycondensation par son groupe amine libre.



La fonction amine de l'acidoamine pourrait réagir par ses deux hydrogènes en conduisant à des ramifications :

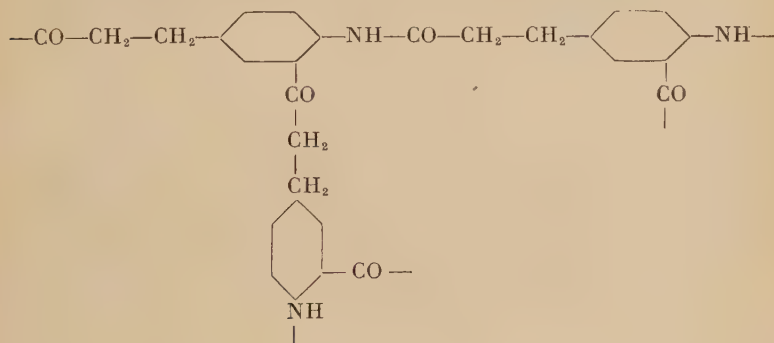


Mais dans ce cas l'action de l'anhydride acétique sur l'acidoamine à la température de polycondensation devrait obligatoirement conduire à un composé diacétylé :



Or, à 160° on n'obtient que le dérivé monoacétylé.

Il pourrait également se produire des ramifications du type :



Ceci n'est pas non plus le cas, car par hydrolyse chlorhydrique du polymère l'on revient à l'acidoamine de départ.

La présence d'oxygène pourrait conduire à des produits infusibles et insolubles. Dans notre cas cette hypothèse est peu probable car nous avons opéré en présence d'azote exempt d'oxygène.

On peut, en définitive, supposer que les polymères obtenus ont un point de fusion théorique supérieur à leur température de décompo-

sition. Korshak et Rogozhin <sup>(44)</sup> ont en effet indiqué que les polyamides obtenus à partir du 1-2 bis(*p*.aminophényl)éthane et de l'acide adipique et du 1-2 bis(*p*.aminophényl)éthane et de l'acide sébacique, fondaient respectivement au-dessus de 400° et vers 360° avec décomposition. Ils étaient tous deux insolubles dans tous les solvants.

**Polycondensation de l'acide *p*.amino  $\alpha$  méthylhydrocinnamique.**

— 0,409 g d'acide aminé est chauffé au bain de bisulfate d'ammonium. Vers 200° il se produit un dégagement de bulles dans la masse fondue tandis que de la vapeur d'eau se dégage et se condense dans la partie froide de l'appareil. On continue le chauffage vers 205°. Après 1/2 heure le produit devient opaque, après 1 heure il devient dur. On chauffe au total pendant 1,30 h.

Le poids d'eau dégagé est de 0,037 g, ce qui correspond à une étendue *p* de la réaction égale à 0,90. On en déduit pour le polymère un degré de polymérisation moyen *P* : 10 et un poids moléculaire moyen en nombre :

$$M_n : 161 \times 10 + 18 : 1628.$$

On ne décèle aucun dégagement d'anhydride carbonique.

Si l'on admet comme précédemment que l'on a affaire à un polymide en chaîne pour lequel la répartition des poids moléculaires suivant l'étendue de la réaction obéit à la théorie, le poids moléculaire moyen en poids  $M_w$  du polymère est approximativement de 3 000.

Le polymère obtenu est un corps opaque, de couleur jaune clair, dur, cassant, et se ramollissant légèrement vers 250° pour se redurcir aussitôt. Il est soluble dans le métacrésol chaud mais insoluble dans l'acide acétique cristallisable bouillant. Sa teneur en azote est de 8,7 p. 100 (teneur théorique d'après la quantité d'eau dégagée : 8,6 p. 100). Il n'est pas possible d'avoir le polymère à l'état fondu ; comme le polyamide obtenu à partir de l'acide *p*.aminohydrocinnamique il est thermodurcissable.

Nos polymères étant insolubles en général dans tous les solvants, la mesure de la quantité d'eau dégagée est un moyen de connaître approximativement leur poids moléculaire. Cependant, la précision de cette méthode décroît très rapidement quand le degré de polymérisation *P* augmente.

De la formule  $P : \frac{1}{1-p}$  on tire en effet :

$$\Delta P \neq \frac{\Delta p}{(1-p)^2}.$$

<sup>(44)</sup> V. V. KORSHAK et S. V. ROGOZHIN, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R. Otdel Khim. Nauk*, 1951, 593-595 *ibid.*, 1947, 169.

On a d'autre part :

$$p : \frac{m}{M},$$

$m$  étant le poids d'eau dégagé et  $M$  le poids d'eau qui se dégagerait si la polycondensation était complète, 50 mg environ dans notre cas.

On en déduit finalement :

$$\Delta P \neq \frac{\frac{\Delta m}{M}}{\left(1 - \frac{m}{M}\right)^2}.$$

Si l'on suppose que  $\Delta m : 2$  mg, on trouve pour les différentes valeurs de  $\frac{m}{M}$  les valeurs approximatives suivantes de  $\Delta P$  :

$\frac{m}{M}$	$\Delta P$	P
0	0	1
0,8	1	$5 \pm 1$
0,9	4	$10 \pm 4$
0,95	16	$20 \pm 16$
1	$\infty$	$\infty$

**Polycondensation de l'acide *p*.aminophénylacétique.** — 0,337 g d'acide aminé est chauffé au bain de bisulfate d'ammonium. Vers 225° le produit bout violemment et après quelques minutes est complètement durci. On chauffe au total pendant 1,30 h.

Le poids d'eau dégagé : 0,039 g correspondrait à une étendue  $p$  de la réaction égale à 0,97. On ne décèle aucun dégagement d'anhydride carbonique mais la teneur en azote qui devrait être de 10,45 p. 100 d'après le poids d'eau dégagé n'est que de 8,8 p. 100. Il s'agit donc d'une réaction complexe qui ne comporte pas une simple condensation avec départ d'eau.

Le polymère obtenu est un corps opaque, de couleur jaune clair, dur, cassant et pratiquement infusible. Il est insoluble dans le métacrésol et l'acide acétique cristallisable bouillants.

**Polycondensation de l'acide *p*.(aminométhyl)hydrocinnamique.** — 0,420 g d'acide aminé est chauffé au bain de métal de Wood. Vers 290° il apparaît un dégagement de vapeur d'eau. On polycondense 1 heure vers 300°. Le produit ainsi obtenu, liquide à 300°, se durcit par refroidissement. La quantité d'eau dégagée est de 0,041 g. On n'a décelé aucun dégagement d'anhydride carbonique au cours du chauffage.

Le polymère formé est un corps opaque, de couleur brun clair, dur, thermoplastique, se ramollissant progressivement au fur et à mesure que sa température s'élève. Il est facilement soluble dans le métacrésol chaud, très difficilement dans l'acide acétique cristallisable bouillant.

Sa viscosité intrinsèque mesurée à 20° dans le métacrésol est de 0,25. Il a une légère tendance à se décomposer par chauffage prolongé au cours de la polycondensation, ce qui rend difficile l'obtention d'un polyamide de haut poids moléculaire.

**Polycondensation de l'acide *p*.( $\gamma$  aminopropyl)benzoïque.** —

0,435 g d'acide aminé est chauffé au bain de métal de Wood. Vers 300° il apparaît un dégagement de vapeur d'eau. On polycondense 2 heures vers 325°-335°. Le produit ainsi obtenu, liquide, se durcit par refroidissement. La quantité d'eau dégagée est de 0,047 g. On n'a décelé aucun dégagement d'anhydride carbonique au cours du chauffage. Le léger excès d'eau dégagée peut être dû à la dessiccation incomplète de l'acide aminé employé dont la teneur en azote était par ailleurs trop faible.

Le polymère formé est un corps opaque, de couleur vert-jaune, dur, thermoplastique, se ramollissant progressivement au fur et à mesure que sa température s'élève. Il est facilement soluble dans le métacrésol chaud, très difficilement dans l'acide acétique cristallisable bouillant. Sa viscosité intrinsèque mesurée à 20° dans le métacrésol est de 0,34. De même que le polymère de l'acide *p*.aminométhylhydrocinnamique il a une légère tendance à se décomposer par chauffage prolongé au cours de la polycondensation.

## CONCLUSION

Au cours de notre travail nous avons synthétisé plusieurs acides aminés du type  $p.H_2N - C_6H_4 - R - CO_2H$ , où R est un radical hydrocarboné aliphatique divalent :

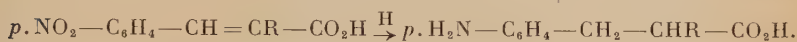
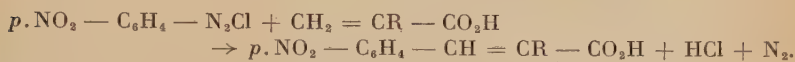
Nous avons préparé tout d'abord les acides *p*.aminophénylacétique et *p*.aminohydrocinnamique par nitration des acides phénylalcanoïques correspondants suivie de la réduction des acides *p*.nitrés obtenus. La séparation des impuretés pouvant accompagner ces deux acides est aisée puisqu'elles apparaissent sous forme de composés cycliques, respectivement oxindole, aminooxindole et hydrocarbostyryle, aminohydrocarbostyryle.

Nous avons dû par contre renoncer à l'obtention, par la même méthode, de l'acide  $\omega$  (*p*.aminophényl)undécanoïque par suite des difficultés de purification des produits obtenus aux divers stades de la préparation.

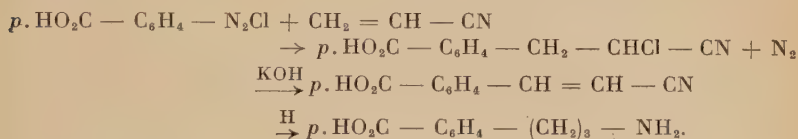
Nous avons trouvé que la méthode de Meerwein pouvait permettre la préparation à l'état de grande pureté des acides aminés de la forme :



où R' et R'' sont des radicaux aliphatiques monovalents ou des atomes d'hydrogène, et nous avons préparé par cette voie les acides *p.* amino-hydrocinnamique et *p.* amino  $\alpha$  méthylhydrocinnamique répondant à ce type :



La méthode de Meerwein nous a également permis de préparer un acide aminé du type *p.*  $H_2N - R - C_6H_4 - CO_2H$ , l'acide *p*( $\gamma$  amino-propyl)benzoïque :



Nous avons enfin préparé un acide aminé du type :



l'acide *p.* aminométhylhydrocinnamique par chlorométhylation de l'acide hydrocinnamique suivie de l'amination du dérivé *p.* chlorométhylé obtenu, par la méthode de Delépine.

D'après nos essais, les acides aminés « aromatiques » portant le groupe amino sur le noyau benzénique paraissent devoir être écartés en tant que matières premières pour la préparation de polyamides : ils sont en général difficiles à obtenir avec un degré de pureté suffisant et ils semblent donner des polycondensats sans valeur pratique.

Les deux exemples étudiés d'acides aminés « aromatiques » ne portant pas le groupe amino sur le noyau ont conduit à des polyamides présentant les caractères courants de ce genre de polymères. Toutefois, nous n'avons pu arriver à des composés à poids moléculaires satisfaisants par suite d'un commencement de décomposition qui se produit aux températures exigées pour la polycondensation.

---

Le Gérant : G. MASSON.



CHIMIE MINÉRALE  
THÉORIQUE ET EXPÉRIMENTALE  
(CHIMIE ÉLECTRONIQUE)

A L'USAGE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

par

**Fernand GALLAIS**

Professeur à la Faculté des Sciences de Toulouse.

Préface du Professeur P. PASCAL

Membre de l'Institut.

SECOND TIRAGE CORRIGÉ

**Première partie : GÉNÉRALITÉS** (235 pages).

A. — Atomes et Molécules : les notions fondamentales. — Les lois fondamentales. — La théorie atomique ; l'état gazeux et l'état dissous. — Exceptions apparentes à la méthode des densités de vapeur et à la loi de Van't Hoff : électrolytes. — Symbolique chimique et structure moléculaire. — La classification périodique ou classification naturelle des éléments. — La constitution de l'atome. — Théorie électronique de la valence.

B. — La Réaction chimique : Énergétique des réactions chimiques. — Cinétique chimique. — Les équilibres chimiques et leurs lois. — Les équilibres ioniques. — Tautométrie et mésométrie. — La loi des phases.

**Deuxième partie : ÉTUDE DES ÉLÉMENTS** sur la base de leur classification naturelle (366 pages).

Un volume de 810 pages, avec 142 figures et  
22 tableaux. . . . .

Broché : 3.600 fr.

Cartonné toile : 4.300 fr.

---

SAVONS ET DÉTERGENTS

DÉFINITIONS — ANALYSE — EXIGENCES — TABLES

publié par la

Société Suisse de Chimie Analytique.

Un volume de 140 pages, avec 5 tables . . . . .

1.360 fr.

Jean MATHIEU et André ALLAIS

Ingénieurs-Docteurs

## PRINCIPES DE SYNTHÈSE ORGANIQUE

### INTRODUCTION AU MÉCANISME DES RÉACTIONS

Ouvrage publié sous la direction de Léon VELLUZ

PRÉFACE DE CHARLES DUFRAISSE

Membre de l'Institut.

Un volume de 600 pages, avec 49 figures et nom-

breux tableaux . . . . . Broché : 8.000 fr.

Cartonné toile : 8.500 fr.

---

## CAHIERS DE SYNTHÈSE ORGANIQUE

### MÉTHODES ET TABLEAUX D'APPLICATION

Collection publiée sous la direction de Léon VELLUZ

PRÉFACE DE CHARLES DUFRAISSE

#### Volume I

Un volume de 232 pages, nombreux tableaux . . . Broché : 3.800 fr.

Cartonné toile : 4.200 fr.

#### Volume II

Un volume de 322 pages, nombreux tableaux . . . Broché : 4.000 fr.

Cartonné toile : 4.400 fr.

#### Volume III

Un volume de 266 pages, nombreux tableaux : . . . Broché : 4.200 fr.

Cartonné toile : 4.600 fr.

Les auteurs mettent au point un instrument de travail d'un type nouveau, destiné aux chimistes de laboratoire ou de bureau d'études aux prises avec les problèmes que pose la synthèse organique. Les *Principes de synthèse organique* servent d'introduction générale aux *Cahiers*, et présentent les données théoriques qui sont à la base des mécanismes de réaction.

# NOUVEAU TRAITÉ DE CHIMIE MINÉRALE

---

publié sous la direction de

**Paul PASCAL**

Membre de l'Institut  
Professeur honoraire à la Sorbonne

## Tome III

### RUBIDIUM - CÉSIUM - FRANCIUM CUIVRE - ARGENT - OR

par

R. COLLONGUES, L. HACKSPILL, P. HAGENMULLER, A. HÉROLD  
J. ISABEY, P. PASCAL, M. PEREY

Un volume de 838 pages, avec 73 figures . . . . . Broché : 6.000 fr.  
Cartonné toile : 6.900 fr.

#### Précédemment parus :

Tome I. 1.102 pages, 273 figures . . . . . Broché : 7.500 fr.  
Cartonné toile : 8.400 fr.

Tome X. 964 pages, 130 figures . . . . . Broché : 6.600 fr.  
Cartonné toile : 7.500 fr.

Prochain volume à paraître : Tome IV.

---

## CENTENAIRE DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE 1857 - 1957

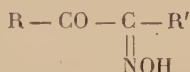
Un volume de 250 pages . . . . . 1.000 fr.

# SYNTHÈSES A PARTIR DES OXIMINOCÉTONES <sup>(\*)</sup>

Par SUZANNE SAMNÉ

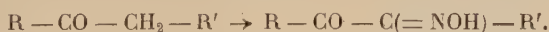
## INTRODUCTION

Le présent travail porte sur une série de synthèses organiques utilisant au départ des  $\alpha$ -oximinocétones ou isonitrosocétones :



qui sont les monoximes d' $\alpha$ -dicétones ou d' $\alpha$ -aldéhydes cétones dans le cas où  $\text{R}' = \text{H}$ .

Ces dérivés s'obtiennent, le plus souvent, par nitrosation de composés renfermant déjà la fonction cétone :



Les différentes réactions, conduisant à ces composés, seront examinées dans le chapitre premier.

Les  $\alpha$ -oximinocétones permettent un grand nombre de synthèses, grâce aux diverses réactions que permettent les deux groupements fonctionnels existants.

Le groupement oximino permet d'introduire dans la molécule, par exemple :

- a) par hydrolyse : une fonction cétone ou aldéhyde ;
- b) par hydrogénation : une fonction amine.

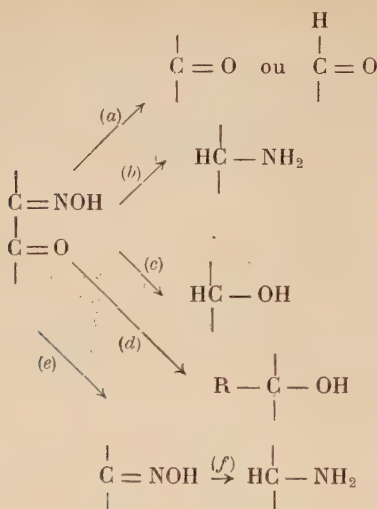
De son côté, le groupement cétone peut donner lieu à diverses réactions :

- c) réduction conduisant à un alcool secondaire ;
- d) condensation magnésienne donnant un alcool tertiaire ;
- e) action de l'hydroxylamine donnant l'oxime correspondante ;
- f) oximation, suivie d'hydrogénation, aboutissant à une amine primaire.

---

(\*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques et soutenue le 26 novembre 1956 devant la commission d'examen.

Ces réactions sont résumées dans le tableau ci-dessous :



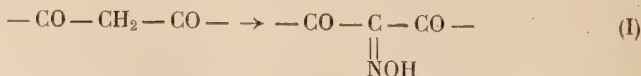
Par le jeu de ces réactions, réalisées parfois isolément, parfois successivement ou simultanément, nous avons, à partir d' $\alpha$ -oximinocétone aliphatiques ou aromatiques, préparé :

- des  $\alpha$ -aldéhydes cétones (a),
- des  $\alpha$ -amino-alcools à fonction alcool secondaire et amine primaire (b + c),
- des  $\alpha$ -oximino-alcools à fonction alcool tertiaire (d),
- des  $\alpha$ -amino-alcools à fonction alcool tertiaire et amine primaire (d puis b),
- des  $\alpha$ -diamines primaires (e puis b + f),
- enfin, accidentellement quelques produits secondaires : pipérazines substituées, etc.

Ces différentes synthèses sont exposées dans les chapitres II, III, IV et V.

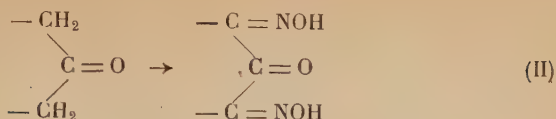
Nous sommes ensuite partis d'oximinocétone réunissant trois groupements fonctionnels : d'une part, des oximinodicétone (I), d'autre part, des dioximinocétone (II).

Ces composés s'obtiennent facilement, les premiers, par nitrosation des  $\beta$ -dicétone :

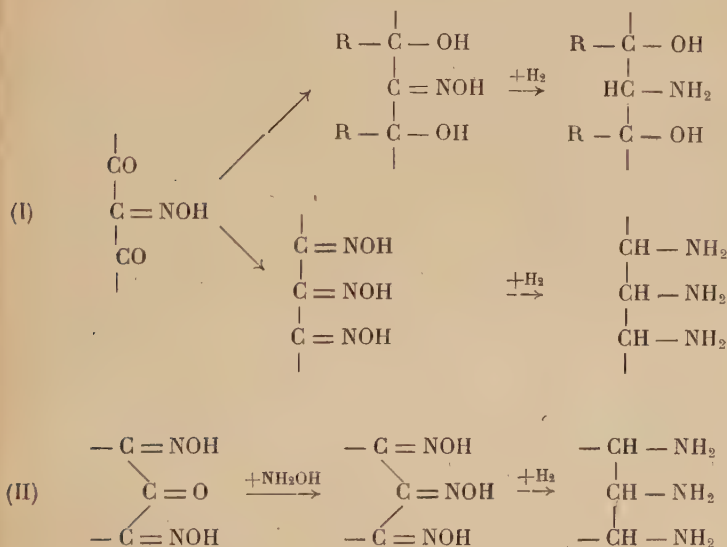


les derniers par nitrosation de certaines cétones : cétones cyclaniques, dibenzylcétone, etc. :





Mettant en jeu sur ces diverses oximinocétones (I) et (II) certaines des réactions des types précédents (condensations magnésiennes, oximation, hydrogénation) nous avons entrepris les synthèses résumées dans le tableau ci-dessous :



Les oximinodicétones (I) nous ont donné les oximinoglycols, mais plus difficilement les aminoglycols (chapitre VI).

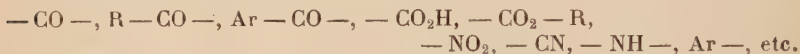
L'ensemble de ces composés (I et II) conduit facilement aux trioximes, mais nous n'avons pas réussi jusqu'ici à passer aux triamines correspondantes (chapitre VII).

Enfin, dans la dernière partie de notre travail (chapitre VIII) nous avons été amenés — ayant constaté que l'accumulation des groupements oximes paraissait gêner l'hydrogénation — à examiner l'influence de l'éloignement relatif de deux groupements oximes dans l'hydrogénation de  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\epsilon$ -dioximes, en diamines correspondantes.

## CHAPITRE PREMIER

Matières premières : considérations générales  
sur la préparation des  $\alpha$ -oximinocétones.

De nombreux procédés permettent la fixation d'un groupement oximino  $=\text{NOH}$  sur un atome de carbone aliphatique lorsque celui-ci possède en position  $\alpha$  certains groupements fonctionnels susceptibles de favoriser la réaction, tels que les radicaux :



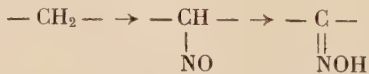
Ces différents substituants favorisent plus ou moins la nitrosation. Un seul de certains d'entre eux suffisant parfois à rendre la réaction possible :  $-\text{CO}-, -\text{NO}_2$ , etc. ; d'autres ne permettant de l'obtenir que lorsqu'ils figurent deux fois dans la molécule, en position  $\alpha, \alpha'$  par rapport au carbone à nitroser : c'est ainsi que les esters maloniques  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  se nitrosent facilement, tandis que les mono-esters  $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{R}'$  ne donnent aucun dérivé de ce genre.

La formation du groupement oximino  $=\text{NOH}$ , nécessite d'abord une réaction de nitrosation, c'est-à-dire le remplacement d'un atome d'H par le groupement nitroso vrai  $-\text{NO}$ . Ce groupement nitroso vrai se transforme, ensuite, en oximino  $=\text{NOH}$ , à condition que l'atome de C subissant la réaction possède encore au moins un atome d'H.

S'il s'agit d'un atome de C primaire, on peut obtenir l'oxime d'une aldéhyde :



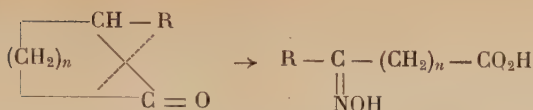
Un atome de C secondaire conduit à l'oxime d'une cétone :



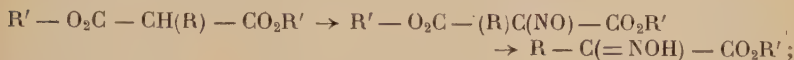
Enfin, si la nitrosation se produit sur un atome de C tertiaire elle devrait se limiter à l'obtention d'un groupement nitroso vrai  $-\text{NO}$ . Toutefois, dans de nombreux cas, elle permet, par suite d'une coupure de la molécule, d'obtenir le groupement oximino : exemple : a) les cétones cyclaniques  $\alpha$ -mono substituées <sup>(1)</sup> <sup>(2)</sup> :

(<sup>1</sup>) BAEYER, *Ber. Chem. Ges.*, 1895, **28**, 1586.

(<sup>2</sup>) BAEYER et MANASSE, *Ber. Chem. Ges.*, 1894, **27**, 1912.



b) les esters maloniques substitués <sup>(3)</sup> <sup>(4)</sup> :



c) les  $\beta$ -céto-esters substitués, qui peuvent donner les  $\alpha$ -oximino-esters ou des  $\alpha$ -oximinocétones, selon le mode de coupure de la molécule.

De nombreux agents de nitrosation peuvent être employés; citons l'acide nitreux naissant  $\text{NO}_2\text{H}$  et ses esters, les nitrites de méthyle, d'éthyle, d'amyle, d'octyle, etc., le chlorure de nitrosyle  $\text{ClNO}$ , le nitroprussiate de sodium  $\text{Na}_2(\text{NO})\text{Fe}(\text{CN})_5$ , etc.

Dans la préparation de nos matières premières, nous avons appliqué les réactions de nitrosation à des cétones aliphatiques, aromatiques ou cyclaniques, à des dicétones et à des esters  $\beta$ -cétoniques.

### A partir de cétones aliphatiques aromatiques et cyclaniques.

On connaît un très grand nombre de leurs dérivés oximinés, citons seulement, à ce sujet, les travaux de Ponzio et ses collaborateurs <sup>(5)</sup> <sup>(6)</sup>.

D'une manière générale, on a vu que la présence d'une fonction cétone favorisait fortement la nitrosation sur l'atome de C voisin. Celle-ci peut s'effectuer d'un côté ou de l'autre du groupement  $-\text{CO}-$ .

On pourra ainsi, selon la nature des substituants R et R', obtenir :

1° Un seul dérivé oximiné :  $\text{R} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{C}(=\text{NOH}) - \text{R}'$ .

2° Un mélange des deux dérivés oximinés possibles :

$\text{R} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{C}(=\text{NOH}) - \text{R}'$  et  $\text{R} - \text{C}(=\text{NOH}) - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{R}'$ .

3° Enfin, dans certains cas, on pourra isoler le dérivé dioximiné :



I. **Cétones aliphatiques et aromatiques.** — a) MÉTHYLCÉTONES :  $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{R}$ . — *Cas général* :  $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{R}$ . — La nitrosation donne un seul dérivé mono-oximiné, le groupement  $-\text{CH}_2-$  entrant seul en réaction :



<sup>(5)</sup> SKIVERS et HAUSER, *J. Am. Soc.*, 1947, **69**, 1264.

<sup>(6)</sup> HAUSER et REYNOLDS, *J. Am. Soc.*, 1948, **70**, 4250.

<sup>(7)</sup> PONZIO et DE GASPARI, *J. Prakt. Chem.*, 1898 [2], **58**, 392.

<sup>(8)</sup> PONZIO et DE GASPARI, *Gazz. Chim. ital.*, 1899, **29**, 471.

*Cas particuliers.* — On ne pourra faire porter la réaction sur le groupement  $-\text{CH}_3$ , obtenant ainsi des oximes d'aldéhydes, que dans des cas particuliers :

1° *Acétone* :  $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$ . — La nitrosation ne peut porter que sur un groupement  $\text{CH}_3$ . Elle semble toutefois moins aisée que dans le cas précédent. En effet, malgré les travaux de Schiller et Erflé <sup>(7)</sup> dont les conclusions ont été critiquées <sup>(8)</sup>, il semble que seul le nitroprussiate de sodium permette de passer directement de l'acétone à l'isonitrosoacétone :  $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH} = \text{NOH}$  <sup>(9)</sup> <sup>(10)</sup>. La meilleure préparation de ce composé consiste à opérer par dédoublement de l'acétylacétate d'éthyle.

2° *Acétophénone*  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CH}_3$ . — La nitrosation ne peut encore se produire que sur le groupement  $-\text{CH}_3$ , et elle se fait facilement <sup>(8)</sup>, conduisant à l'isonitrosoacétophénone  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CH} = \text{NOH}$ .

3° *Cétones du type*  $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{R}' \end{smallmatrix}$ . — Ici, les résultats sont variables, la nitrosation pouvant s'effectuer sur le groupement  $-\text{CH}_3$  <sup>(11)</sup> ou sur le groupement  $-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{R}' \end{smallmatrix}$ .

4° *Cas de la méthylpseudobutylcétone*  $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{C}(\text{CH}_3)_3$ . — La nitrosation de cette cétone par le nitrite d'éthyle en présence d'éthylate de sodium nous a donné un composé très instable et assez inattendu, correspondant, au point de vue analytique, au sel de sodium d'une trioxime, vraisemblablement  $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{C}(\text{CH} = \text{NONa})_3$ .

*Anal.* : Tr. p. 100 : N, 16,51. — Calc. pour  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_3\text{Na}_3$  : 16,6.

Tr. p. 100 : N, 27,2. — Calc. pour  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_3\text{Na}_3$  : 27,27.

Il n'a pas été, toutefois, possible de passer à la trioxime correspondante.

En résumé, la nitrosation du groupement  $\text{CH}_3$  — est rarement possible, et les méthylcétones donnent généralement des oximinocétones, mono-oximes de dicétones, et très rarement des oximes d'aldéhydes cétones.

Signalons, pour terminer, que le nitroprussiate ne paraît avoir été utilisé jusqu'ici que pour la nitrosation de l'acétophénone et de l'acétone. Nous avons tenté de l'utiliser pour diverses méthylcétones du type  $\text{R} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$  sans isoler aucun produit de nitrosation défini.

<sup>(7)</sup> SCHILLER et ERFLÉ, *Z. Physiol. Chem.*, 1926, **155**, 157.

<sup>(8)</sup> P. FRÉON, *Ann.*, 1939, **11**, 461.

<sup>(9)</sup> CAMBI, *Atti Accad. Linc.*, 1913, **22**, 376-381.

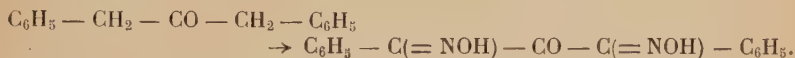
<sup>(10)</sup> CAMBI, *Atti Accad. Linc.*, 1914, **23**, 812-820.

<sup>(11)</sup> CLAISEN et MANASSE, *Ber. Chem. Gesells.*, 1889, **22**, 529.

b) CÉTONES SYMÉTRIQUES DU TYPE  $R-CH_2-CO-CH_2-R$ . — La nitrosation se fait en général aux dépens d'un seul groupement  $-CH_2-$  :



Toutefois, dans certains cas, lorsque la molécule renferme d'autres groupements favorisant la réaction (phényl, etc.), celle-ci peut conduire à un dérivé dioximiné. C'est ainsi que la dibenzylcétone en présence d'éthylate de sodium et de nitrite d'éthyle donne le dérivé di-isonitrosé<sup>(12)</sup> :

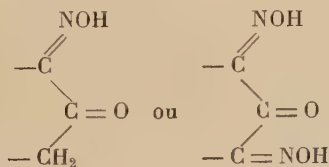


Nous avons cependant observé qu'en opérant en l'absence d'éthylate de Na<sup>(13)</sup> il est possible d'obtenir le dérivé mono-oximiné :



c) CÉTONES DISSYMMÉTRIQUES  $R-CH_2-CO-CH_2-R'$ . — Les cétones dissymétriques conduisent à un dérivé mono-oximiné, mais la nitrosation peut s'effectuer d'un côté ou de l'autre du groupement  $-CO-$ . On obtient le plus souvent un mélange des deux dérivés possibles. L'isomère prédominant est généralement celui pour lequel la nitrosation porte sur la chaîne la plus courte ou la moins ramifiée.

II. *Cétones cyclaniques.* — Comme dans le cas de la dibenzylcétone — précédemment citée — selon les conditions opératoires, la nitrosation peut donner un dérivé mono ou di-oximiné<sup>(14)</sup> :



Le dérivé mono-oximiné ne peut s'isoler toutefois à l'état pur que sous forme de sel de Na<sup>(15)</sup> <sup>(16)</sup>.

<sup>(12)</sup> WIELAND, *Ber. Chem. Gesells.*, 1904, **37**, 1145.

<sup>(13)</sup> S.-C.-J. OLIVIER, *Bull. Soc. Chim.*, 1932, **4**, 51-99.

<sup>(14)</sup> BORSCHÉ, *Ber. Chem. Gesells.*, 1909, **32**, 1549.

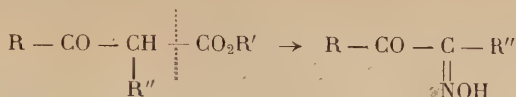
<sup>(15)</sup> E. G. RAUHL, G. F. SMITH, C. V. BANKS et H. DIEHL, *J. Org. Chem.*, 1945, **10**, 199-204.

<sup>(16)</sup> T. A. GEISSMAN et M. J. SCHLATTER, *J. Org. Chem.*, 1946, **11**, 771-772.





soit pour donner une  $\alpha$ -oximinocétone :



Cette réaction a été développée par Bouveault et Locquin <sup>(21)</sup> <sup>(22)</sup> <sup>(23)</sup> dans une méthode générale de synthèse d' $\alpha$ -oximinocétones et reprise depuis par de nombreux auteurs.

Les préparations détaillées des  $\alpha$ -oximinocétones que nous avons employées, seront décrites dans les chapitres correspondants à leur utilisation.

## CHAPITRE II

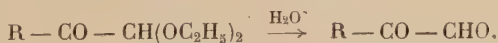
### Aldéhydes $\alpha$ -cétoniques $\text{R} - \text{CO} - \text{CHO}$ .

#### Généralités.

On connaît peu d'aldéhydes  $\alpha$ -cétoniques, et les méthodes utilisées pour les préparer sont souvent assez délicates, soit en raison des matières premières qu'elles nécessitent, soit à cause des réactions mises en œuvre.

On les prépare généralement :

1° **A partir des acétals**  $\text{R} - \text{CO} - \text{CH} = (\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ . — Par hydrolyse de l'acétal, on obtient l'alcoyl-glyoxal correspondant :



L'acétal pouvant lui-même s'obtenir de diverses façons :

a) Wohl et Lange <sup>(24)</sup> traitent la pipéridine de l'acide diéthoxy-acétique par un organo magnésien :



b) Dakin et Dudley <sup>(25)</sup> condensent le diéthoxy-acétate d'éthyle (et

<sup>(21)</sup> BOUVEAULT et LOCQUIN, *Comptes Rendus*, 1902, **135**, 295.

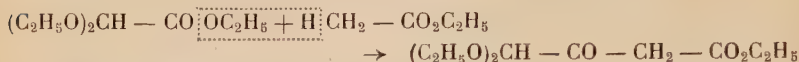
<sup>(22)</sup> BOUVEAULT et LOCQUIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1904 [3], **31**, 1058-1153.

<sup>(23)</sup> LOCQUIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1904 [3], **31**, 1164.

<sup>(24)</sup> WOHL et LANGE, *Ber. Chem. Gesells.*, 1908, **41**, 3615.

<sup>(25)</sup> DAKIN et DUDLEY, *Chem. Soc.*, 1914, **105**, 2453.

ses dérivés de substitution sur le groupement méthylénique) avec l'acétate d'éthyle en présence de Na :



L'estér diéthoxyacétylacétique formé conduit par l'hydrolyse à l'acétal  $(C_2H_5O)_2CH - CO - CH_2 - CO_2C_2H_5 \rightarrow (C_2H_5O)_2CH - CO - CH_3$ . Mais ce procédé ne s'applique pas à la série aromatique.

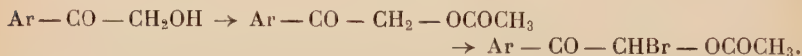
c) Signalons, enfin, un procédé qui consiste à traiter un acétate de bromocétol par un alcool <sup>(26)</sup> :



2° **A partir des  $\alpha$ -cétones alcools primaires**  $R - CO - CH_2OH$ . — Ces composés, plus accessibles que les acétals, permettent de passer aux  $\alpha$ -aldéhydes cétones de diverses façons :

a) *On peut oxyder* des  $\alpha$ -cétones alcools aromatiques au moyen de l'acétate de Cu <sup>(27)</sup> <sup>(28)</sup>.

b) *Ou bien transformer* ces  $\alpha$ -cétones alcools aromatiques en acétals que l'on brome :



Selon Madelung et Oberwegner <sup>(29)</sup>, la distillation sous vide de l'acétate de bromocétol conduit à l'aldéhyde cétone :



c) *On peut aussi utiliser* les esters bromhydriques  $R - CO - CH_2Br$  des cétones alcools  $R - CO - CH_2OH$ . Ces derniers composés permettent de passer aux  $\alpha$ -aldéhydes cétones de diverses façons ; par exemple, par condensation avec le sel de K de l'acide nitro-9 fluorène <sup>(30)</sup> ou bien la pyridine et le nitrosobenzène <sup>(31)</sup>.

3° **Par oxydation des aldéhydes et des méthylcétones au moyen de**  $SeO_2$  <sup>(32)</sup> <sup>(33)</sup> <sup>(34)</sup> <sup>(35)</sup> :

<sup>(26)</sup> BUCHNER et MEISENHEIMER, *Ber. Chem. Gesells.*, 1910, **43**, 1777.

<sup>(27)</sup> DENIS, *J. Am. Soc.*, 1907, **38**, 584.

<sup>(28)</sup> NEF, *Lieb. Ann.*, 1904, **335**, 271.

<sup>(29)</sup> W. MADELUNG et M. E. OBERWEGNER, *Ber. Chem. Gesells.*, 1932, **65**, 931.

<sup>(30)</sup> D. A. ISACESCU, *Bull. Soc. Chim. Romania*, 1936, **18**, 63.

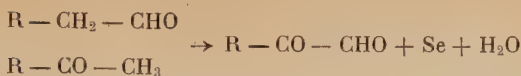
<sup>(31)</sup> F. KRÖHNE et E. BÖRNER, *Ber. Chem. Gesells.*, 1936, **69**, 2006.

<sup>(32)</sup> RILEY, MORLEY et FRIEND, *Chem. Soc.*, 1932, 1875.

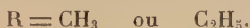
<sup>(33)</sup> MELNIKOV et ROKITSKAYA, *J. Gen. Chem. U.R.S.S.*, 1938, **8**, 1369.

<sup>(34)</sup> MELNIKOV et ROKITSKAYA, *J. Gen. Chem. U.R.S.S.*, 1939, **9**, 1808.

<sup>(35)</sup> MELNIKOV et ROKITSKAYA, *J. Gen. Chem. U.R.S.S.*, 1940, **10**, 1713.



L'oxydation s'effectue toujours, dans ce cas, sur l'atome de C voisin du carbonyle, mais ne semble donner de résultats que si :



4° **A partir de l'isonitroso-acétone**  $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH} = \text{NOH}$ . — L'hydrolyse de cette  $\alpha$ -oximinocétone devrait donner le méthylglyoxal :



Malheureusement, en hydrolysant directement l'isonitroso-acétone <sup>(36)</sup> <sup>(37)</sup> ou son dérivé bisulfite <sup>(37)</sup> <sup>(38)</sup>, on n'obtient que des solutions très diluées de méthylglyoxal desquelles il est pratiquement impossible d'isoler le composé anhydre. De plus, cette méthode ne pouvait être envisagée que pour le premier terme, les isonitrosocétones du type  $\text{R} - \text{CO} - \text{CH} = \text{NOH}$  n'étant pas accessibles jusqu'ici, la nitrosation des composés cétoniques de la forme  $\text{R} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$  s'effectuant toujours sur le groupement  $-\text{CH}_2-$  et non sur le groupement  $-\text{CH}_3$ .

#### Préparation des $\alpha$ -aldéhydes cétones à partir des $\alpha$ -oximinocétones $\text{R} - \text{CO} - \text{CH} = \text{NOH}$ .

Depuis que ces composés sont accessibles par nitrosation et dédoublement des esters  $\beta$ -cétoniques linéaires, ainsi que l'a montré P. Fréon <sup>(20)</sup>, nous avons pu étudier leur hydrolyse au moyen de l'aldéhyde formique et de l'acide chlorhydrique :



**A. Préparation des isonitrosocétones.** — 1° PRÉPARATION DE L'OXIMINO-1, HEPTANONE-2  $\text{C}_5\text{H}_{11} - \text{CO} - \text{CH} = \text{NOH}$  ( $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ ). — Nous avons préparé le caproyl-acétate d'éthyle  $\text{C}_5\text{H}_{11} - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  selon la méthode de Moureu et Delange <sup>(39)</sup>, à partir de l'octynoate de méthyle  $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_5 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO}_2\text{CH}_3$  (produit industriel utilisé en parfumerie).

Par purification dans l'éther de pétrole additionné d'un peu d'éther,

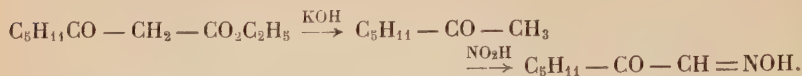
<sup>(36)</sup> HOFFMAN et NEUBERG, *Biochem. Zeitschr.*, 1930, **226**, 489.

<sup>(37)</sup> P. FRÉON, *Ann.*, 1939, **11**, 461.

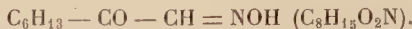
<sup>(38)</sup> VON PECHMANN, *Ber. Chem. Gesells.*, 1887, **20**, 2543-3213.

<sup>(39)</sup> MOUREU et DELANGE, *Bull. Soc. Chim.*, 1903, **29**, 666.

on obtient des cristaux fondant à 39°, avec un rendement de 80 à 90 p. 100, si l'on utilise un ester fraîchement distillé :



## 2° PRÉPARATION DE L'OXIMINO-1, OCTANONE-2 :



L'œnanthoyl-acétate d'éthyle  $\text{C}_6\text{H}_{13} - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  préparé selon la même méthode que précédemment, à partir du nonynoate de méthyle :

$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_6 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO}_2\text{CH}_3$  a été nitrosé dans les mêmes conditions.

L'extrait étheré, provenant du traitement de 50 g d'œnanthoyl-acétate d'éthyle laisse, par évaporation de l'éther, un produit huileux ne cristallisant pas, même à très basse température. Toutefois, la teneur en N de cette huile, permet de supposer qu'elle contient 80 p. 100 d'oximino-1 octanone-2.

*Anal.* : Tr. p. 100 : N, 7,3. — Calc. pour  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$  : 8,92.

On parvient à la purifier, en traitant le produit brut par un léger excès d'une solution aqueuse de NaOH à 10 p. 100. Par extraction à l'éther, on enlève un peu de méthylhexylcétone qui se forme toujours en même temps. L'acidification au moyen de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  à 20 p. 100 libère à nouveau l'oxime de son sel de Na et, par extraction à l'éther, on obtient, cette fois, des cristaux fondant vers 15° avec un rendement de 50 p. 100 (calculé à partir de l'ester). On peut parfaire la purification en recristallisant l'oximino-1, octanone-2, dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole. Les cristaux fondent alors à 24°.

*Anal.* : Tr. p. 100 : N, 8,8. — Calc. pour  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$  : 8,92.

**B. Hydrolyse.** — 1° HYDROLYSE DE L'OXIMINO-1, HEPTANONE-2 : PRÉPARATION DE L'AMYLGLYOXAL  $\text{C}_5\text{H}_{11} - \text{CO} - \text{CHO}$  ( $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ ). — 14,3 g d'isonitrosocétone sont dissous dans 20 cm<sup>3</sup> d'HCl concentré, puis additionnés de 20 cm<sup>3</sup> d'une solution commerciale d'aldéhyde formique. On agite la solution pendant quelques heures, et on laisse reposer plusieurs jours. Il se sépare peu à peu une couche huileuse qu'on décante, puis la couche aqueuse est extraite à l'éther. On obtient, après lavage au bicarbonate de Na, séchage sur  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  et chasse d'éther, 5 g d'un liquide jaune bouillant entre 50°-100° sous 18 mm, ce qui représente un rendement de 40 p. 100. Après deux distillations successives, la majeure partie de l'huile passe entre 65°-70° sous 15 mm.



*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 65,27 ; H, 9,41. — Calc. pour  $C_7H_{12}O_2$  : C, 65,62 ; H, 9,37.

L'amyglyoxal obtenu  $C_5H_{11} - CO - CHO$ , se présente sous l'aspect d'un liquide jaune verdâtre, légèrement huileux, d'odeur rappelant un peu celle du diacétyl, et réduisant fortement la liqueur de Fehling.

*Disemicarbazone* : la semicarbazide en excès donne, avec un très bon rendement, la disemicarbazone  $C_9H_{18}O_2N_6$ , qui fond vers  $280^\circ$  avec décomposition.

*Anal.* : Tr. p. 100 : N, 34,49. — Calc. pour  $C_9H_{18}O_2N_6$  : 34,71.

2° HYDROLYSE DE L'OXIMINO-1, OCTANONE-2 : PRÉPARATION DE L'HEXYLGLYOXAL  $C_6H_{13} - CO - CHO$  ( $C_8H_{14}O_2$ ). — En opérant de manière identique, à partir de l'oximino-1, octanone-2 brut, titrant environ 80 p. 100 en produit pur, nous avons obtenu, compte tenu de ce titre, avec un rendement de 40 p. 100, un liquide jaune, bouillant vers  $70^\circ$ - $110^\circ$  sous 20 mm. Après rectification, on obtient un liquide jaune verdâtre, très semblable au précédent, bouillant à  $75^\circ$ - $80^\circ$  sous 13 mm et réduisant la liqueur de Fehling.

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 67,56 ; H, 9,9. — Calc. pour  $C_8H_{14}O_2$  : C, 67,6 ; H, 9,85.

*Disemicarbazone* : la semicarbazide en excès donne, avec un très bon rendement, la disemicarbazone  $C_{10}H_{20}O_2N_6$ , fondant vers  $260^\circ$  avec décomposition. Après lavage à l'éther, les cristaux fondent vers  $265^\circ$  avec décomposition.

*Anal.* : Tr. p. 100 : N, 32,9. — Calc. pour  $C_{10}H_{20}O_2N_6$  : 32,8.

### Conclusions.

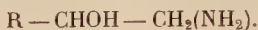
Nous avons montré que l'hydrolyse des  $\alpha$ -oximinocétones du type  $R - CO - CH = NOH$ , au moyen du mélange aldéhyde formique-acide chlorhydrique, permet de préparer les alcoylglyoxals :



avec un rendement de l'ordre de 40 p. 100.

Nous avons préparé les amy- et hexyl-glyoxals qui étaient inconnus jusqu'ici. Ce sont des liquides jaunes, réduisant bien la liqueur de Fehling et donnant, avec de très bons rendements, la disemicarbazone correspondante.

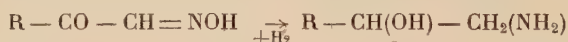
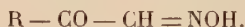
## CHAPITRE III

 $\alpha$ -amino-alcools secondaires à fonction amine primaire

## Généralités.

Nous avons réduit au moyen du couple zinc-nickel, préparé selon les indications de Harley <sup>(40)</sup>, l'oximino-1, heptanone-2 et l'oximino-1, octanone-2, préparées dans le chapitre précédent.

Le groupement carbonyle  $-\text{CO}-$  est réduit en alcool secondaire  $-\text{CH}(\text{OH})-$ , tandis que le groupement aldoxime  $-\text{CH}(=\text{NOH})$  est transformé en amine primaire  $-\text{CH}_2(\text{NH}_2)$  :

Préparation des  $\alpha$ -amino-alcools :  
réduction des  $\alpha$ -oximinocétones.

**1° Réduction de l'oximino-1, heptanone-2 : préparation de l'amino-1, heptanol-2**  $\text{C}_5\text{H}_{11} - \text{CHOH} - \text{CH}_2(\text{NH}_2)$  ( $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{ON}$ ). — On prépare le couple Zn-Ni de la façon suivante : à 70 g de Zn en poudre on ajoute 7 g de  $\text{SO}_4\text{Ni}$  dissous dans 250  $\text{cm}^3$  d'eau. En agitant de temps en temps pendant 1 à 2 heures, la solution surnageante se décolore. Après décantation, puis lavage du précipité métallique, on ajoute sur ce dernier 14,3 g (1/10 mol) d'oximino-1 heptanone-2 dissous dans 50  $\text{cm}^3$  de KOH à 25 p. 100. Après plusieurs jours de contact, et par extraction à l'éther de la solution aqueuse, ainsi que du précipité, on obtient avec un rendement de 20 p. 100, un liquide incolore d'odeur aminée, se carbonatant rapidement à l'air. Il distille entre 109°-111° sous 16 mm. Un dosage de N confirme les résultats attendus pour l'amino-1, heptanol-2 :  $\text{C}_5\text{H}_{11} - \text{CHOH} - \text{CH}_2(\text{NH}_2)$ .

*Anal.* : Tr. p. 100 : N, 10,6. — Calc. pour  $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{ON}$  : 10,69.

*Sulfate.* — Si, au lieu de distiller l'amino-alcool, on l'isole à l'état de sulfate neutre, on obtient ce dernier, avec un rendement de 40 p. 100. Ce sont des cristaux fondant vers 275° avec décomposition.

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 46,56; H, 9,61; N, 7,56. — Calc. pour  $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{ON}$ ,  $1/2 \text{ SO}_4\text{H}_2$  : C, 46,66; H, 9,44; N, 7,77.

<sup>(40)</sup> HARLEY, *Comptes Rendus*, 1941, **213**, 304-305.

**2° Réduction de l'oximino-1, octanone-2 : préparation de l'amino-1, octanol-2**  $C_6H_{13} - CHOH - CH_2 (NH_2) (C_8H_{19}ON)$ . — De la même manière que pour le terme précédent, mais ne disposant que de très peu d'oximino-1 octanone-2,  $C_6H_{13} - CO - CH = NOH$ , nous avons obtenu une faible quantité d'un solide, qui par chauffage fait effervescence vers  $65^{\circ}$ - $70^{\circ}$ . Ce produit représente la forme carbonatée de l'amino-1 octanol-2. En poursuivant le chauffage, l'amino-alcool libéré fond vers  $95^{\circ}$ . Ce point de fusion correspond sensiblement à celui indiqué par Kanao <sup>(41)</sup> pour le même amino-alcool.

### Conclusions.

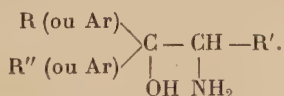
Les oximino-1, heptanone-2 et oximino-1, octanone-2 ont été réduits au moyen du couple Zn/Ni.

Nous avons ainsi préparé l'amino-1, heptanol-2, qui peut être obtenu, soit à l'état libre, avec un rendement de 20 p. 100, sous la forme d'un liquide distillant bien sous vide, soit directement à l'état de sulfate, avec un rendement de 40 p. 100.

Nous avons aussi obtenu l'amino-1, octanol-2 sous forme de cristaux fondant à  $95^{\circ}$ , mais se carbonatant très rapidement à l'air. Malheureusement, dans ce dernier cas, et ne disposant que de très peu de matières premières, nous n'avons pu isoler qu'une très faible quantité de produit.

## CHAPITRE IV

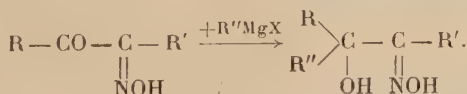
### $\alpha$ -amino-alcools tertiaires à fonction amine primaire de type



### Généralités.

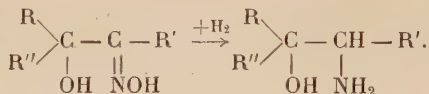
Ces composés ont été obtenus à partir des  $\alpha$ -oximinocétone de la série aliphatique et aromatique :

1° par condensation, avec un dérivé organo-magnésien :



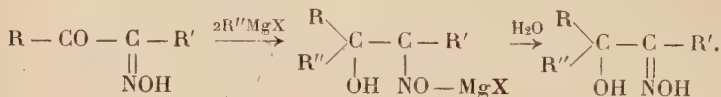
<sup>(41)</sup> KANAOK, J. Pharm. Soc. Jap., 1930, **50**, 115 ; Chem. Zentr., 1931, **1**, 920.

2° par hydrogénation, en présence de nickel de Raney, des  $\alpha$ -oximinocétols ci-dessus :



1° **Condensation magnésienne.** — Cette réaction a été tentée, sans succès, en 1909, par Diels et Ter Meer <sup>(42)</sup>, puis, réalisée par Oréhoff et Tiffeneau, en 1927 <sup>(43)</sup>, sur les  $\alpha$ -oximinocétones aromatiques. Enfin, P. Fréon <sup>(37)</sup> a montré en 1935 que la réaction se produisait normalement sur les  $\alpha$ -oximinocétones de la série aliphatique.

Les dérivés organomagnésiens transforment la fonction cétone des  $\alpha$ -oximinocétones en fonction alcool tertiaire. Une deuxième molécule de réactif est toutefois détruite par le groupement oxime qui réagit également, mais elle se trouve régénérée lors de l'hydrolyse du complexe magnésien :



Nous avons poursuivi le travail de P. Fréon en opérant selon la méthode habituelle. Pratiquement, et compte tenu du rendement de la préparation du réactif de Grignard, nous avons généralement utilisé 3 ou 4 molécules de dérivés organomagnésiens par molécule d'isonitrosocétone.

On introduit lentement, en agitant, l' $\alpha$ -oximinocétone en solution étherée dans l'halogénure d'alcoyl magnésium. La réaction toujours vive s'accompagne d'un abondant précipité assez gélatinieux, généralement coloré en jaune. Pour terminer la réaction, on porte à l'ébullition au bain-marie pendant quelques heures. Puis on décompose le complexe par de la glace et la quantité théorique d'acide acétique. Le produit formé est extrait à l'éther et la solution étherée est lavée au bicarbonate de sodium pour neutraliser l'acide acétique qu'elle renferme. On sèche sur  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ , puis on chasse l'éther. Le produit final est distillé sous vide, s'il est liquide ; on recristallise dans un solvant approprié s'il est solide.

<sup>(42)</sup> DIELS et TER MEER, *Ber. Chem. Gesells.*, 1909, **42**, 1940.

<sup>(43)</sup> ORÉHOFF et M. TIFFENEAU, *Bull. Soc. Chim.*, 1927 [4], **41**, 839.

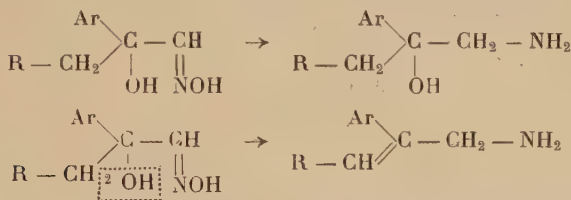
2° **Hydrogénation : préparation des amino-alcools :**

$$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C} - \text{CH} - \text{R}' \\ \diagdown \quad | \\ \text{R}'' \quad \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$$

— On connaît déjà certains amino-alcools de ce type. Ceux-ci ont été obtenus :

a) *par l'action d'organo magnésiens* sur les aminocétones (ou leurs chlorhydrates) obtenues à partir d'isonitrosocétones aromatiques réduites par  $\text{SnCl}_2$  <sup>(44)</sup> <sup>(45)</sup>; selon un procédé décrit par Ditz <sup>(46)</sup>;

b) *par réduction* au moyen du Na et de l'alcool, du groupement oxime des  $\alpha$ -oximino-alcools tertiaires <sup>(44)</sup>. Par ce procédé, les auteurs signalent que les rendements sont inférieurs à ceux obtenus par la première méthode, car il se produit une déshydratation, avec formation d'amine éthylénique suivant la forme :



c) Récemment, certains auteurs <sup>(47)</sup> réduisent (sans préciser les rendements) les  $\alpha$ -cétones alcools tertiaires, en présence de Ni de Raney et de  $\text{NH}_3$  (ou d'amines primaires) vers 70°-90° et sous 35 à 70 kg de pression.

Après divers essais infructueux de réduction par le couple Zn-Ni selon la méthode décrite dans le chapitre précédent, nous avons utilisé le procédé de réduction catalytique au moyen du nickel de Raney, dans des conditions normales de température et de pression. Il présente l'avantage d'une part, d'éviter la formation d'amines éthyléniques, d'autre part, de n'exiger qu'un appareillage très simple.

Les oximes-alcools sont mises en solution dans un solvant (le plus souvent l'alcool éthylique).

A ces solutions, on ajoute, comme catalyseur, du nickel de Raney (solution aqueuse commerciale contenant le Ni en suspension) préalablement lavé soigneusement, par décantation au moyen de l'alcool éthylique. Après quelque temps d'agitation, en atmosphère d' $\text{H}_2$ , sous la pression normale, on absorbe sensiblement la quantité théorique d' $\text{H}_2$  (4 atomes par molécule d'oxime-alcool). Après filtration du Ni et distillation de l'alcool sous vide, on isole les amino-alcools tertiaires à fonction amine primaire.

<sup>(44)</sup> M. TIFFENEAU et H. CAHNMANN, *Bull. Soc. Chim.*, 1935, **2**, 1876.

<sup>(45)</sup> C. M. SUTER et A. W. WESTON, *J. Am. Soc.*, 1942, **64**, 2451-2452.

<sup>(46)</sup> DITZ, *Thèse Paris*, 1932.

<sup>(47)</sup> *Polymerisable Products Ltd. Brit.*, 29 novembre 1950, **646**, 951.

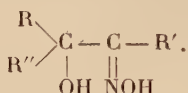


## Préparation des matières premières.

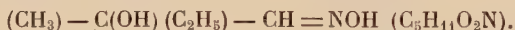
Nous avons utilisé les  $\alpha$ -oximinocétone suivantes : l'isonitrosoacétone, l'isonitrosométhyléthylcétone, l'isonitrosométhylhexylcétone, l'isonitrosoacétophénone et l'isonitrosodiéthylcétone.

Elles ont été préparées soit par la méthode décrite par Olivier <sup>(13)</sup> qui consiste à faire passer un courant de nitrite d'éthyle dans une solution de cétone en présence d'HCl, soit par celle au nitroprussiate de Na <sup>(12)</sup> <sup>(13)</sup>. L'isonitrosoacétone a été préparée en outre à partir de l'ester acétylacétique avec de bons rendements.

### Action des organomagnésiens sur les $\alpha$ -oximinocétone : préparation des $\alpha$ -oximino-alcools de type :



#### I. Préparation de l'oximino-1, éthyl-2, propanol-2 :



A la solution étherée de bromure d'éthyl magnésium, obtenue à partir de 13,5 g de Mg et 61,5 g de bromure d'éthyle, on ajoute 16,3 g d'isonitrosoacétone. L'extraction à l'éther du produit de la condensation magnésienne donne avec un rendement de 50 p. 100, un liquide bouillant entre 93°-100° sous 8 mm (p. Eb. correspondant à celui indiqué par P. Fréon <sup>(37)</sup> et correspondant à l'oximino-1, éthyl-2, propanol-2).

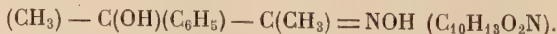
#### II. Préparation de l'oximino-2, éthyl-3, butanol-3 :



Par la condensation de 33,7 g d'isonitrosométhyléthylcétone, sur le bromure d'éthyl magnésium obtenu à partir de 109 g de bromure d'éthyle et 24 g de Mg, nous avons obtenu de l'extrait étheré, avec un rendement de 40 p. 100, l'oximino-2, éthyl-3, butanol-3. C'est un liquide à peu près incolore, bouillant vers 81°-84° sous 5 mm.

*Anal.* : Tr. p. 100 : N, 10,57. — Calc. pour  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$  : 10,68.

#### III. Préparation de l'oximino-3, phényl-2, butanol-2 :



Nous avons effectué la condensation de 33,7 g d'isonitrosométhyléthylcétone, avec le bromure de phényl magnésium obtenu à partir de 24 g

de Mg et 157 g de bromure de phényle. L'extrait étheré de la condensation magnésienne donne, avec un rendement de 70 p. 100, l'oximino-3, phényl-2, butanol-2, qui se présente sous la forme de cristaux fondant à 104°, mélangés d'un peu de diphenyle. Après recristallisation dans  $\text{CCl}_4$ , on obtient une légère élévation du point de fusion : 106°.

*Anal.* : Tr. p. 100 : N, 7,8. — Calc. pour  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$  : 7,82.

#### IV. Préparation de l'oximino-3, $\alpha$ -naphtyl-2 butanol-2 :



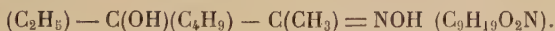
La condensation a été effectuée en opérant sur 33,7 g d'isonitrosométhyléthylcétone, ajoutée au bromure de naphthyl magnésium préparé à partir de 24 g de Mg et 207 g de bromure de naphthyle. L'extraction à l'éther conduit à un mélange cristallisé de dinaphtyle et de l'oximino-3, naphthyl-2, butanol-2.

Pour purifier l'oximino-alcool, nous avons dissous le produit solide dans  $\text{CCl}_4$  chaud. Par refroidissement de la solution, on obtient 32 g de cristaux fondant à 124°, correspondant à l'oximino-alcool.

Le rendement de l'opération est de 45 p. 100.

*Anal.* : Tr. p. 100 : N, 6,08. — Calc. pour  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$  : 6,11.

#### V. Préparation de l'oximino-2 butyl-3, pentanol-3 :



23 g d'isonitrosodiéthylcétone ont été condensés avec le bromure de *n*-butyl magnésium obtenu à partir de 82 g de *n*-bromure de butyle et 14,4 g de Mg. L'extrait étheré de la condensation libre, avec un rendement de 55 p. 100, un liquide bouillant entre 140°-144°, sous 20 mm et correspondant à l'oximino-2, butyl-3, pentanol-3.

*Anal.* : Tr. p. 100 : N, 7,96. — Calc. pour  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$  : 8,09.

#### VI. Préparation de l'oximino-3, phényl-2, octanol-2 :



Nous avons condensé 23 g d'isonitrosométhylhexylcétone avec le bromure de phényl-magnésium obtenu à partir de 12 g de Mg et 78,5 g de bromure de phényle. L'extraction à l'éther donne une huile brune que l'on purifie par lavage à la lessive de soude en maintenant une agitation pendant 4 heures. Une nouvelle extraction à l'éther permet d'obtenir des cristaux fondant à 65°. Ces cristaux recristallisés dans  $\text{CCl}_4$  fondent à 68°; ils correspondent, avec un rendement de 40 p. 100, à l'oximino-3, phényl-2 octanol-2 :

*Anal.* : Tr. p. 100 : N, 6. — Calc. pour  $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$  : 5,95.

### VII. Préparation de l'oximino-1, phényl-2, butanol-2 :



Nous avons opéré sur 24,6 g d'isonitrosoacétophénone, 13,5 g de Mg et 61,5 g de bromure d'éthyle. L'extraction à l'éther donne l'oximino-1, phényl-2, butanol-2 liquide jaune, distillant entre 140°-146° sous 6 mm (p. Eb. comparable à celui indiqué par Fréon<sup>(37)</sup>). Le rendement est de 65 p. 100.

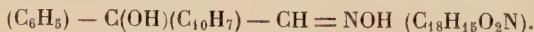
### VIII. Préparation de l'oximino-1, diphenyl-2, éthanol-2 :



On fait réagir 24,8 g d'isonitrosoacétophénone, sur le bromure de phényl magnésium obtenu à partir de 78,5 g de bromure de phényl et 12 g de Mg. L'extraction à l'éther donne une huile qui cristallise peu à peu. Les cristaux, essorés et recristallisés trois fois dans le benzène, fondent à 118°-119° et représentent un rendement d'environ 60 p. 100 en oximino-1, diphenyl-2, éthanol-2.

Notons que cet oximino-alcool a déjà été obtenu par Orékoff et Tiffeneau<sup>(43)</sup> ainsi que par Chang et Tseng<sup>(48)</sup>.

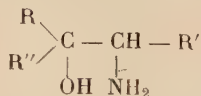
### IX. Préparation de l'oximino-2, $\alpha$ -naphtyl-1, phényl-1, éthanol-1 :



Nous avons préparé le bromure de naphtyl-magnésium à partir de 12 g de Mg et 103,5 g de bromure de naphyle. L'éther du magnésien formé est chassé et remplacé par du benzène. A cette solution benzénique magnésienne, on ajoute 24,8 g d'isonitrosoacétophénone dissous, également dans le benzène. Après décomposition du complexe par l'acide acétique, on voit se former, peu à peu, un précipité dans la solution benzénique : c'est l'oximino-2,  $\alpha$ -naphtyl-1, phényl-1, éthanol-1 qui, recristallisé dans l'alcool, fond à 105°. Rendement 40 p. 100.

*Anal.* : Tr. p. 100 : N, 5,12. — Calc. pour  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$  : 5,01.

Réduction des  $\alpha$ -oximino-alcools en  $\alpha$ -amino-alcools de type :



L'hydrogénation en présence de nickel de Raney ne donne pas de bons résultats lorsque tous les radicaux R, R' et R'' sont aliphatiques.

<sup>(48)</sup> CHANG et TSENG, *Trans. Science, Soc. China*, 1932, **7**, 225-232 ; *C. A.*, 1932, **26**, 5555.

En particulier, avec l'oximino-1, éthyl-2, propanol-2, l'oximino-2, éthyl-3, butanol-3, l'oximino-2, butyl-3, pentanol-3, on obtient, avec de mauvais rendements, des liquides bouillant très mal, présentant une teneur en N insuffisante, et desquels nous n'avons pu obtenir aucun sel cristallisé (chlorhydrate, sulfate). Par contre, dès que le produit étudié renferme un noyau aromatique, nous avons obtenu les amino-alcools ci-après, dont nous décrivons la préparation.

### I. Préparation de l'amino-3, phényl-2, butanol-2 :



Pour 17,9 g d'oxime-alcool, dissous dans 200 cm<sup>3</sup> d'alcool éthylique, nous avons utilisé 40 cm<sup>3</sup> d'une suspension de Ni de Raney dans l'alcool. Après 5 heures d'agitation, 4,5 litres d'hydrogène sont absorbés. La distillation de l'alcool, sous vide, donne 16 g d'un produit très visqueux, très peu coloré, qui ne cristallise pas même après plusieurs jours. Il représente l'amino-3, phényl-2, butanol-2 attendu, assez pur (rendement 96 p. 100) puisque, comme nous allons le voir ci-dessous, il donne facilement le chlorhydrate.

CHLORHYDRATE DE L'AMINO-ALCOOL. — En solution dans l'alcool absolu et à l'aide de ClH concentré, on obtient, avec un rendement de 70 p. 100, le chlorhydrate qui fond vers 244°-245° avec légère décomposition, recristallisable dans l'alcool absolu. C. M. Suter et A. Weston <sup>(45)</sup> qui ont préparé ce chlorhydrate, par condensation magnésienne sur l'aminocétone correspondante, indiquent un point de fusion de 239°.

*Anal.* : Tr. p. 100 : Cl, 17,65. — Calc. pour C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>ON, ClH : 17,61.

### II. Préparation de l'amino-3, α-naphtyl-2, butanol-2 :



17 g d'oximino-alcool dissous dans 100 cm<sup>3</sup> d'alcool à 96° additionnés de 80 cm<sup>3</sup> de suspension de Ni de Raney dans l'alcool, absorbent 90 p. 100 de la quantité théorique d'H prévue. Après avoir chassé l'alcool, on obtient 15 g d'une huile brune qui durcit. Après dissolution dans CCl<sub>4</sub> chaud et refroidissement, on obtient des cristaux fondant à 202°-203°, insolubles dans l'éther, solubles dans l'alcool éthylique. Ils représentent avec un rendement brut de 75 p. 100, l'amino-3, α-naphtyl-2, butanol-2.

CHLORHYDRATE DE L'AMINO-3, α-NAPHTYL-2, BUTANOL-2. — Les cristaux précédemment obtenus sont dissous dans l'alcool absolu. Après passage d'un courant d'HCl sec, il précipite, avec un rendement de 50 p. 100, le

chlorhydrate attendu. Après recristallisation dans un mélange de  $\text{CCl}_4$  et d'acétone, on obtient des cristaux fondant à  $248^\circ$ . Solubles à chaud dans le benzène, l'alcool éthylique, le chloroforme, l'acétone, insolubles dans le tétrachlorure de carbone, l'éther de pétrole.

*Anal.* : Tr. p. 100 : Cl, 13,89. — Calc. pour  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{ON}$ , ClH : 14,11.

### III. Préparation de l'amino-3, phényl-2, octanol-2 :



On ajoute  $50 \text{ cm}^3$  de suspension de Ni de Raney à 9,4 g d'oximino-alcool dissous dans  $100 \text{ cm}^3$  d'alcool absolu : la quantité théorique d'H nécessaire à la réduction est absorbée. Après la chasse de l'alcool, il reste une huile de laquelle il se sépare quelques gouttes d'eau. Nous avons repris par l'éther anhydre, puis distillé l'éther. Il reste ainsi une huile brune, épaisse, représentant un rendement de 68 p. 100 en produit brut correspondant à l'amino-3, phényl-2, octanol-2.

CHLORHYDRATE DE L'AMINO-3 PHÉNYL-2, OCTANOL-2. — L'huile épaisse, précédemment obtenue, est dissoute dans l'éther anhydre, puis traitée par un courant d'HCl sec. Avec un rendement de 68 p. 100, il précipite le chlorhydrate qui, recristallisé dans le dioxane, fond à  $225^\circ$ . Les cristaux sont solubles dans l'alcool éthylique et méthylique, le chloroforme, insoluble dans le tétrachlorure de carbone, l'acétone, l'acétate d'éthyle, le benzène.

*Anal.* : Tr. p. 100 : Cl, 13,61. — Calc. pour  $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{ON}$ , ClH : 13,78.

### IV. Préparation de l'amino-1, phényl-2, butanol-2 :



Nous avons utilisé  $60 \text{ cm}^3$  de Ni pour 6 g d'oximino-1, phényl-2, butanol-2, dissous dans  $150 \text{ cm}^3$  d'alcool. Nous avons absorbé 96 p. 100 de la quantité théorique d'H. Après avoir chassé l'alcool, il reste un produit très visqueux correspondant à l'amino-1, phényl-2, butanol-2 (rendement 72 p. 100).

CHLORHYDRATE DE L'AMINO-1, PHÉNYL-2 BUTANOL-2. — Par dissolution de l'huile précédente dans l'éther anhydre, et barbotage d'un courant d'HCl, sec, le chlorhydrate précipite et correspond à un rendement de 90 p. 100. Recristallisé dans le dioxane, il fond à  $180^\circ$ . Il est soluble dans l'alcool éthylique et méthylique, insoluble dans l'éther, l'éther de pétrole, le benzène et la plupart des solvants ordinaires.

*Anal.* : Tr. p. 100 : Cl, 17,28. — Calc. pour  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ON}$ , ClH : 17,61.



Ce chlorhydrate a été préparé avec un moins bon rendement par M. Tiffeneau et H. Cahnmann (<sup>44</sup>), en réduisant, au moyen de Na et l'alcool, l'oximino-1, phényl-2, butanol-2. C. M. Suter et A. W. Weston (<sup>45</sup>) l'ont également obtenu à partir de l'amino-cétone.

### V. Préparation de l'amino-1, diphenyl-2, éthanol-2 :



L'oximino-1, diphenyl-2, éthanol-2 étant difficilement soluble dans l'alcool éthylique, nous avons mis en solution 13 g de cet oximino-alcool, dans 150 cm<sup>3</sup> d'acétate d'éthyle additionné de 60 cm<sup>3</sup> de suspension de Ni de Raney, lavé également à l'acétate d'éthyle. La quantité théorique d'H prévue est absorbée. Après avoir chassé l'acétate d'éthyle, il reste une huile épaisse, correspondant vraisemblablement à l'amino-1, diphenyl-2, éthanol-2.

CHLORHYDRATE DE L'AMINO-1, DIPHÉNYL-2, ÉTHANOL-2. — L'huile précédemment obtenue est dissoute dans l'éther anhydre. Après passage d'un courant d'HCl sec, il se forme un précipité (rendement 60 p. 100) qui, recristallisé dans l'acétate d'éthyle, donne des cristaux fondant à 160°. Solubles dans l'alcool, le dioxane, l'acétone, insolubles dans l'éther de pétrole, le tétrachlorure de C, le chloroforme.

*Anal.* : Tr. p. 100 : Cl, 14,15. — Calc. pour C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>ON, ClH : 14,22.

### VI. Préparation de l'amino-2, α-naphtyl-1, phényl-1, éthanol-1 :



A 14 g d'oximino-2, α-naphtyl-1, phényl-1, éthanol-1, dissous dans 200 cm<sup>3</sup> d'alcool éthylique on ajoute 60 cm<sup>3</sup> de Ni. Le volume d'H absorbé est de l'ordre de 95 p. 100. La solution alcoolique évaporée donne, avec un rendement de 53 p. 100, un solide qui, recristallisé dans l'alcool, fond à 150°. C'est l'amino-2, α-naphtyl-1, phényl-1, éthanol-1. Soluble à froid dans le benzène, le tétrachlorure de carbone, le dioxane, l'acétate d'éthyle, insoluble dans l'éther.

CHLORHYDRATE DE L'AMINO-2, α-NAPHTYL-1, PHÉNYL-1, ÉTHANOL-1. — On dissout les cristaux précédents dans l'acétate d'éthyle, puis on fait passer un courant d'HCl sec. On obtient, avec un rendement de 81 p. 100, les cristaux de chlorhydrate fondant à 235°. Solubles dans l'alcool éthylique, insolubles dans le benzène, le chloroforme, l'acétate d'éthyle.

*Anal.* : Tr. p. 100 : Cl, 11,86. — Calc. pour C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>ON, ClH : 11,8.

Le point de fusion de ce chlorhydrate est comparable à celui obtenu par Luce <sup>(49)</sup> et Kenneth, N. Campbell et James <sup>(50)</sup>, qui l'ont préparé, à partir de l'aminocétone, avec de moins bons rendements.

### Conclusions.

Les condensations magnésiennes sur les oximinocétones, grasses ou aromatiques, se sont effectuées avec des rendements compris entre 40 et 70 p. 100. Nous avons ainsi préparé : l'oximino-1, éthyl-2, propanol-2, l'oximino-2, éthyl-3, butanol-3, l'oximino-3, phényl-2, butanol-2, l'oximino-3,  $\alpha$ -naphtyl-2, butanol-2, l'oximino-2 butyl-3, pentanol-3, l'oximino-3, phényl-2, octanol-2, l'oximino-1, phényl-2, butanol-2, l'oximino-1, diphényl-2, éthanol-2, l'oximino-2,  $\alpha$ -naphtyl-1, phényl-1, éthanol-1.

La réduction au moyen du nickel de Raney à température et pression normales, de ces différents oximino-alcools, nous a montré qu'en série grasse, l'hydrogénation est presque nulle et conduit à des produits huileux desquels il est pratiquement impossible d'isoler un composé défini.

En série aromatique, au contraire, on obtient avec des rendements de 50 à 75 p. 100 (calculés à partir de l'oximino-alcool) des chlorhydrates d'amino-alcools, bien cristallisés, alors que les bases correspondantes, se présentent souvent sous la forme de liquides très visqueux, probablement en surfusion.

Nous avons ainsi préparé le chlorhydrate de : l'amino-3, phényl-2, butanol-2, l'amino-3,  $\alpha$ -naphtyl-2, butanol-2, l'amino-3, phényl-2, octanol-2, l'amino-1, phényl-2, butanol-2, l'amino-1, diphényl-2, éthanol-2, l'amino-2,  $\alpha$ -naphtyl-1, phényl-1, éthanol-1 (ainsi que la base libre).

Certains de ces amino-alcools tels que l'amino-3,  $\alpha$ -naphtyl-2, butanol-2, et l'amino-3, phényl-2, octanol-2, n'avaient pas encore été obtenus à notre connaissance.

---

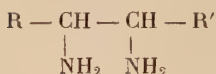
<sup>(49)</sup> LUCE, *Comptes Rendus*, **180**, 147.

<sup>(50)</sup> KENNETH, N. CAMPBELL et JAMES F. MCKENNA, *J. Org. Chem.*, 1935, **4**, 198-205 ; 1943, **8**, 99-109.



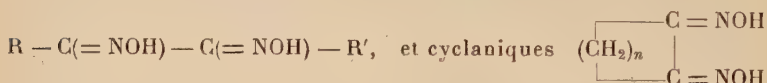
## CHAPITRE V

## Diamines primaires.

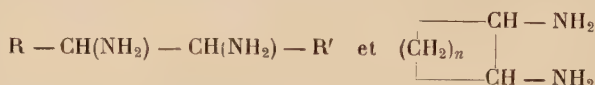


## Généralités.

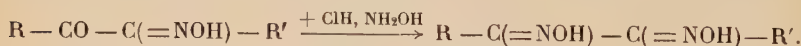
Nous avons utilisé les  $\alpha$ -dioximes aliphatiques ou aromatiques :



obtenues à partir d' $\alpha$ -oximinocétones, en vue de les réduire au moyen de Ni de Raney, en  $\alpha$ -diamines correspondantes :



**1° Oximation des  $\alpha$ -oximinocétones.** — L'oximation des  $\alpha$ -oximinocétones de type  $\text{R} - \text{CO} - \text{C}(=\text{NOH}) - \text{R}'$  par le chlorhydrate d'hydroxylamine conduit aux dioximes correspondantes :



En série cyclanique, l'isonitrosocyclopentanone et l'isonitrosocyclohexanone, oximées à partir de leur sel de Na de la même manière, nous ont donné les dioximes correspondantes.

**2° Réduction des  $\alpha$ -dioximes.** — Il existe différentes méthodes de réduction des  $\alpha$ -dioximes.

Par voie électrolytique, on obtient des  $\alpha$ -glycols, avec départ de  $\text{NH}_3$  <sup>(51)</sup>.

Le sodium et l'alcool donnent souvent la diamine correspondante <sup>(52)</sup> <sup>(53)</sup> <sup>(54)</sup>. C'est ainsi que la cyclopentane-dioxime-1,2 <sup>(55)</sup> et la cyclohexano-

<sup>(51)</sup> TAFEL et PFEFFERMANN, *Ber. Chem. Gesells.*, 1890, **23**, 1318.

<sup>(52)</sup> ANGELI, *Ber. Chem. Gesells.*, 1890, **23**, 1358.

<sup>(53)</sup> RUGGERI et G. RIGOLI, **54**, 552.

<sup>(54)</sup> FEIST et ARNSTEIN, *Ber. Chem. Gesells.*, 1895, **28**, 425.

<sup>(55)</sup> ARTHUR C. COPE, LELAND L. ESTER, J. JOHN, R. EMERY et A. C. HAVEN, *J. Am. Soc.*, 1951, **73**, 1199-1204.

<sup>(56)</sup> F. M. JAEGER et L. BIJCKER, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, 1937, **40**, 12-13.

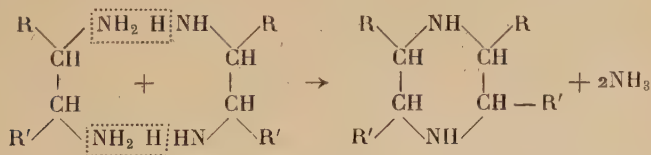
dioxime-1,2 <sup>(56)</sup>, conduisent à la cyclopentane-diamine-1,2, et cyclohexane diamine-1,2.

$\text{SnCl}_2$  en milieu chlorhydrique, réduit, en général, une seule fonction oxime, la deuxième s'hydrolysant pour régénérer la fonction cétone <sup>(57)</sup>.

En présence de noir de Pt, à côté d'une quantité non négligeable de  $\text{ClNH}_4$ , la diméthylglyoxime se réduit en butane diamine-2,3 <sup>(58)</sup> qu'on obtient également par voie catalytique en présence de Pd <sup>(59)</sup>.

Cependant, la réduction des  $\alpha$ -dioximes conduit souvent aux pyrazines, plutôt qu'aux diamines attendues. Ainsi par le Zn et  $\text{ClH}$ , on obtient facilement les pyrazines <sup>(60)</sup>. Braun et Meyer <sup>(61)</sup> observent cette réaction sur la dibenzoyldioxime qui, réduite par l'amalgame de Na, ne donne que la tétraphénylpyrazine. Plus tard, Winans et Adkins <sup>(62)</sup> opérant par voie catalytique en présence de Ni de Raney vers  $70^\circ\text{--}90^\circ$ , sous une pression de 100 atmosphères, obtiennent de faibles quantités de diamines, accompagnées de quantités appréciables de pyrazines.

Il semble qu'une réduction trop énergique provoque une désamination partielle entre 2 molécules de diamines et la formation de pipérazines substituées, que l'on peut schématiser comme suit :



En opérant à température et pression normales, en présence de Ni de Raney, nous avons obtenu des  $\alpha$ -diamines à partir d' $\alpha$ -dioximes. Les rendements ont été parfois améliorés en platinant le Ni de Raney (on ajoute à la suspension de Ni dans l'eau quelques gouttes de  $\text{PtCl}_4$  à 1 p. 100) et en ajoutant quelques gouttes de lessive de soude à la solution alcoolique de dioxime, selon les indications de Delépine et Horeau <sup>(63)</sup>.

De nombreux auteurs, depuis les travaux de Mignonac <sup>(64)</sup> ayant obtenu la transformation directe de la fonction cétone, en fonction amine correspondante par réduction aminante en présence de  $\text{NH}_3$  en

<sup>(57)</sup> JÄNICKE, *Ber. Chem. Gesells.*, 1899, **32**, 1099.

<sup>(58)</sup> KRAJINOVIC et BRANJICAN, *Bull. Soc. Chim.*, 1933, 145.

<sup>(59)</sup> E. STRACK et H. SCHWANEBERG, *Ber. Chem. Gesells.*, 1934, **67**, 1006-1011.

<sup>(60)</sup> KOLB, *Lieb. Ann.*, **291**, 270.

<sup>(61)</sup> BRAUN et MEYER, *Ber. Chem. Gesells.*, 1888, **21**, 19.

<sup>(62)</sup> WINANS et ADKINS, *J. Am. Soc.*, 1933, **55**, 4167.

<sup>(63)</sup> DELÉPINE et HOREAU, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, **4**, 33.

<sup>(64)</sup> MIGNONAC, British Patents, 282 083.



solution alcoolique, nous avons essayé d'appliquer cette méthode aux  $\alpha$ -oximinocétones, en vue de préparer directement les diamines correspondantes, afin d'éviter le passage par la dioxime.

A la solution alcoolique d'isonitrosocétone, on ajoute une solution concentrée, fraîchement préparée, de  $\text{NH}_3$  dans l'alcool méthylique, puis la suspension de Ni de Raney.

### Préparation des matières premières.

Nous avons utilisé : la propane dioxime-1,2 (méthylglyoxime) la butane dioxime-2,3 (diméthylglyoxime commerciale), la pentane dioxime-2,3, l'heptane dioxime-2,3, l'octane dioxime-2,3, la phénylglyoxime, la phényl-méthyl glyoxime, la cyclopentane dioxime-1,2 et la cyclohexane dioxime-1,2.

Les  $\alpha$ -oximinocétones correspondantes sont oximées par le chlorhydrate d'hydroxylamine, en présence de NaOH, selon les proportions recommandées par Vavon.

L'isonitrosocétone est dissoute dans l'alcool éthylique; d'autre part, on prépare une solution aqueuse concentrée de chlorhydrate d'hydroxylamine (2 mol de ClH,  $\text{NH}_2\text{OH}$  pour 1 mol d' $\alpha$ -oximinocétone) à laquelle on ajoute une solution de soude (1 mol de NaOH pour 2 mol de ClH,  $\text{NH}_2\text{OH}$ ).

On mélange la solution alcoolique d'isonitrosocétone et la solution aqueuse d'hydroxylamine, veillant à ce que le mélange devienne homogène, puis on chauffe au bain-marie 1/2 heure à 1 heure. Par refroidissement, il précipite, avec un rendement généralement presque théorique, l' $\alpha$ -dioxime attendue.

**Réduction des  $\alpha$ -dioximes  $\text{R} - \text{C}(=\text{NOH}) - \text{C}(=\text{NOH}) - \text{R}'$  :**

**Préparation des  $\alpha$ -diamines  $\text{R} - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{R}'$ .**

La réduction par le Ni de Raney à température et pression normales, de la méthylglyoxime, de la diméthylglyoxime, de la cyclopentane-dioxime-1,2 et de la cyclohexane dioxime-1,2, ne nous a pas permis, malgré de nombreux essais, d'obtenir les amines correspondantes; les trois dernières donnent facilement un complexe de Ni.

#### I. Préparation du diamino-2,3 pentane :



A 200 cm<sup>3</sup> d'une suspension dans l'alcool de Ni platiné, on ajoute 10 g de dioximino-2,3 pentane dissous dans 150 cm<sup>3</sup> d'alcool absolu. La

quantité d'H théorique est absorbée en 4 heures. Après essorage du Ni et distillation de l'alcool sous pression légèrement réduite, on obtient une huile que l'on reprend par un peu d'alcool absolu.

On acidifie cette solution par  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , N. L'évaporation à sec de la solution acide donne une huile épaisse qui cristallise par addition d'alcool méthylique. Les cristaux obtenus, fondant vers  $300^\circ$ , solubles dans l'eau et insolubles dans la plupart des solvants organiques, sont lavés à chaud dans l'alcool méthylique. On obtient ainsi, avec un rendement de 40 p. 100, le sulfate du diamino-2,3 pentane :



*Anal.* : Dumas : Tr. p. 100 : N, 14,6. — Calc. pour  $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2, \text{SO}_4\text{H}_2$  : 14

En traitant ce sulfate, dissous dans l'alcool absolu par de la potasse en pastilles, et en chauffant au bain-marie 3 heures on obtient, après distillation de l'alcool, la diamine libre avec un rendement de 25 p. 100. Par distillation, en atmosphère de  $\text{N}_2$ , elle distille entre  $80^\circ$ - $89^\circ$  sous 70 mm.

*Anal.* : Dumas : Tr. p. 100 : N, 27. — Calc. pour  $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2$  : 27,4.

## II. Préparation du diamino-2,3 heptane :



On dissout 4 g de dioximino-2,3 heptane dans  $50 \text{ cm}^3$  d'alcool et l'on ajoute  $40 \text{ cm}^3$  d'une suspension de Ni de Raney ordinaire. En  $3/4$  d'heure la quantité théorique d'H est absorbée. Après élimination de l'alcool, il reste une huile qui par rectification donne une fraction distillant à  $85^\circ$ - $89^\circ$  sous 25 mm : c'est le diamino-2,3 heptane :



obtenu avec un rendement de 35 p. 100.

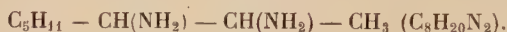
*Anal.* : Dumas : Tr. p. 100 : N, 23,1. — Calc. pour  $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}_2$  : 23,3.

L'acidification par une solution de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , N de la diamine précédemment distillée, dissoute dans l'alcool, donne un précipité blanc, fondant vers  $330^\circ$ , après évaporation à sec de la solution alcoolique. Ces cristaux solubles dans l'eau, insolubles dans l'acétone, le dioxane, l'alcool méthylique et éthylique, le tétrachlorure de carbone, sont recristallisables dans l'alcool à  $85^\circ$ . Le rendement, calculé à partir de la diamine, est de 95 p. 100.

*Anal.* : Dumas : Tr. p. 100 : N, 12,5. — Calc. pour  $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}_2, \text{SO}_4\text{H}_2$  : 12,28.

Certains auteurs <sup>(63)</sup> ont étudié les propriétés pharmacodynamiques de cette diamine mais n'indiquent pas de quelle manière ils l'ont obtenue.

### III. Préparation du diamino-2,3 octane :



40 cm<sup>3</sup> d'une suspension de Ni de Raney platiné sont ajoutés à 12,5 g de dioximino-2,3 octane dissous dans 250 cm<sup>3</sup> d'alcool. La quantité théorique d'H<sub>2</sub> est absorbée en 2 heures. Après avoir chassé l'alcool de dissolution, le liquide restant est soumis à une distillation fractionnée. On obtient, avec un rendement de 55 p. 100, une fraction bouillant entre 114°-116° sous 52 mm correspondant au diamino-2,3 octane :



*Anal.* : Dumas : Tr. p. 100 : N, 19,3. — Calc. pour C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> : 19,44.

On obtient le sulfate, avec un rendement de 90 p. 100, en acidifiant par SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, N, une solution dans l'alcool de la diamine (F. : 330° environ).

*Anal.* : Dumas : Tr. p. 100 : N, 11,5. — Calc. pour C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> : 11,57.

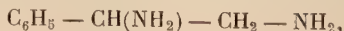
### IV. Préparation du phényl-1, diamino-1,2 éthane :



50 cm<sup>3</sup> d'une suspension de Ni de Raney platiné sont ajoutés à 28 g de phénylglyoxime dissoute dans 300 cm<sup>3</sup> d'alcool absolu. Après l'absorption de la quantité théorique d'H<sub>2</sub>, on chasse l'alcool. Il reste un produit huileux qui cristallise en partie. Ces cristaux, représentant une très faible quantité, fondent vers 200° et peuvent correspondre, d'après les résultats d'analyse, à la diphenylpipérazine.

*Anal.* : Dumas : Tr. p. 100 : N, 11,70. — Calc. pour C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub> : 11,76.

L'huile restante, distillée, donne une fraction passant vers 135° sous 19 mm, correspondant au phényl-1, diamino-1,2 éthane :



avec un rendement de 40 p. 100.

*Anal.* : Dumas : Tr. p. 100 : N, 20,52. — Calc. pour C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> : 20,58.

---

<sup>(65)</sup> G. LEHMANN, LOWELL et O. RANDALL (Hoffman, La Roche Co., Nutley, N. J.), *J. Pharmacol. Exptl. Therap.*, 1948, 115-125.

Cette diamine a été préparée par quelques auteurs au moyen de méthodes plus ou moins avantageuses <sup>(66)</sup> <sup>(67)</sup> <sup>(68)</sup> <sup>(69)</sup>.

D'autre part, si l'on dissout le phényl-1, diamino-1,2 éthane dans l'alcool absolu, et si l'on acidifie par  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , N, on obtient le sulfate de la diamine sous forme de cristaux fondant vers  $300^\circ$  (Rendement 90 p. 100 à partir de la diamine). Ceux-ci sont purifiés par dissolution dans l'eau et reprécipitation par l'alcool.

*Anal.* : Dumas : Tr. p. 100 : N, 11,56. — Calc. pour  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$ ,  $\text{SO}_4\text{H}_2$  : 11,96.

#### V. Essai de réduction de la méthyl-phénylglyoxime :



A 8 g de méthyl-phényl glyoxime dissous dans 250 cm<sup>3</sup> de dioxane, on ajoute 60 cm<sup>3</sup> d'une suspension de Ni de Raney. On voit se former rapidement une coloration rouge intense, et l'absorption d' $\text{H}_2$  ne se produit pas. La distillation du dioxane laisse, comme résidu, un solide rouge fondant vers  $240^\circ$  : c'est le complexe de Ni :



que forme la dioxime au contact du Ni.

*Anal.* : Kjeldahl : Tr. p. 100 : N, 13,1. — Calc. pour  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_4\text{Ni}$  : 13,5.

Nous avons comparé la sensibilité au Ni de la méthyl-phénylglyoxime et de la diméthylglyoxime. La méthyl-phénylglyoxime manifeste une sensibilité plus grande.

Sol. d'acétate de Ni	à 1/1 000	à 1/10 000	à 1/50 000	à 1/100 000
Diméthylglyoxime	Très positive	Positive	Peu positive	Négative
Méthylphénylglyoxime	Très positive	Positive	Positive	Légèrement positive

En dehors du complexe de Ni, qui se forme avec un rendement de 50 p. 100, nous n'avons décelé aucun autre produit.

<sup>(66)</sup> RUGGERI et G. RIGOLI, 54, 552.

<sup>(67)</sup> FEIST et ARNSTEIN, *Ber.*, 1895, 28, 425, 3172.

<sup>(68)</sup> J. I. THURSTON et R. L. SCHIRNER, *J. Org. Chem.*, 1937, 2, 183-194.

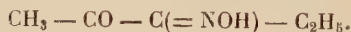
<sup>(69)</sup> H. REITTLER, G. VON HESSLING, W. HUHN et E. WEINBREUNER, *Lieb. Ann.*, 1932, 493, 20-32.

Des essais de réduction de cette dioxime, au moyen du Na et de l'alcool, du Zn et de ClH, de  $\text{LiAlH}_4$ , nous ont conduit, seulement, à la formation de très petites quantités d'un solide fondant vers  $111^\circ$ , dont les résultats d'analyse se rapprochent de ceux de la diméthyl diphénylpipérazine.

Notons, enfin, que les auteurs de la référence <sup>(65)</sup> précitée étudient les propriétés pharmacodynamiques du phényl-1, diamino-1,2 propane, mais ne donnent, comme cela a déjà été dit, aucun renseignement d'ordre chimique.

### Essai de réduction aminante des $\alpha$ -oximinocétones.

Nous avons essayé d'obtenir directement des  $\alpha$ -diamines, à partir des  $\alpha$ -oximinocétones en solution concentrée de  $\text{NH}_3$  dans l'alcool méthylique et en présence de Ni de Raney. En série aliphatique ont été utilisées : l'isonitrosométhylpropylcétone :



l'isonitrosométhylhexylcétone  $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{C}(=\text{NOH}) - \text{C}_5\text{H}_{11}$ , l'isonitrosométhylnonylcétone  $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{C}(=\text{NOH}) - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH}_3$ ; en série aromatique l'isonitrosométhylbenzylcétone :



l'isonitrosopropiophénone  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{C}(=\text{NOH}) - \text{CH}_3$ , la monoisnitrosodibenzylcétone  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}(=\text{NOH}) - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5$ .

En série aliphatique, à partir de 1/10-1/20 de molécule de dérivé nitrosé dissous dans une solution ammoniacale hydro-alcoolique, l'absorption de  $\text{H}_2$  est presque nulle. Les produits récupérés, après élimination de l'alcool par distillation, sont des liquides épais de couleur brun foncé, contenant parfois un peu d'hydrate de Ni, et indistillables. L'acidification de ces résidus, au moyen de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , conduit souvent à des quantités notables de  $\text{SO}_4\text{Ni}$ , mêlées à très peu de substances organiques que nous n'avons pu identifier.

En série aromatique, l'absorption de  $\text{H}_2$  est meilleure — quoique n'atteignant jamais la quantité théorique — mais lente. Comme précédemment, l'évaporation du solvant conduit à des huiles plus ou moins colorées, indistillables. Si, au contraire, on acidifie par  $\text{SO}_4\text{H}_2$  — après élimination du Ni — les solutions alcooliques ammoniacales, on obtient des précipités plus ou moins colorés. Recristallisables, parfois, dans l'eau, parfois, dans les solvants organiques leurs points de fusion n'atteignent jamais une valeur constante. Les résultats d'analyse de C, H, N, toujours très différents de ceux correspondant à la diamine, nous ont fait supposer que nous avions affaire à un mélange de composés (amino-cétones, amino-alcools, pipérazines).



### Conclusions.

**1<sup>o</sup>  $\alpha$ -dioximes.** — En série aliphatique et aromatique, l'oximation de la fonction cétone des  $\alpha$ -oximinocétones, au moyen du chlorhydrate d'hydroxylamine, donne avec des rendements de 85 à 90 p. 100, les  $\alpha$ -dioximes correspondantes, sous forme de produits bien cristallisés.

En série cyclanique, l'oximation a été effectuée sur le sel de Na de l' $\alpha$ -oximinocétone, que seul on peut obtenir à l'état pur <sup>(15)</sup> <sup>(16)</sup> comme cela a été noté dans le chapitre premier. Les rendements en  $\alpha$ -dioximes ne dépassent pas, dans ce cas, 25 p. 100.

**2<sup>o</sup>  $\alpha$ -diamines primaires.** — En présence de Ni de Raney, certaines  $\alpha$ -dioximes telles que la méthylglyoxime, la diméthylglyoxime, la cyclohexanedioxime-1,2, la cyclopentanedioxime-1,2 et tout particulièrement la méthyl-phénylglyoxime, forment facilement un complexe de Ni. Dans tous ces cas, l'hydrogénation de la dioxime est presque tout de suite arrêtée, et nous n'avons pu isoler de produit de réduction.

Pour les  $\alpha$ -dioximes réagissant moins facilement avec le Ni, nous avons constaté que l'hydrogénation est assez facile, aussi bien en série aliphatique qu'en série aromatique. Ici, la présence d'un noyau aromatique ne paraît pas favoriser particulièrement la réduction des fonctions oximes, contrairement à ce que nous avons constaté pour les oximinolcools (chapitre précédent).

De même que pour les  $\alpha$ -oximinocétones <sup>(70)</sup>, il arrive souvent que des réactions secondaires conduisent aux pipérazines.

En opérant avec du Ni de Raney, le plus souvent platiné, nous avons obtenu : le diamino-2,3 pentane, le diamino-2,3 heptane, le diamino-2,3 octane et le phényl-1, diamino-1,2 éthane.

Ce sont des liquides distillant bien, de préférence en atmosphère de N<sub>2</sub>. Les rendements sont compris entre 35 et 55 p. 100.

L'acide sulfurique donne avec des rendements de 90-95 p. 100, les sulfates neutres. Toutefois, la régénération de la diamine, par décomposition du sulfate au moyen de KOH ou de NaOH, s'effectue avec d'assez faibles rendements (de l'ordre de 25-30 p. 100 calculé à partir du sulfate).

**3<sup>o</sup> Réduction aminante des  $\alpha$ -oximinocétones.** — Nous avons voulu, dans cette dernière partie voir si l'on pouvait passer directement des  $\alpha$ -oximinocétones aux diamines, en opérant en milieu alcoolique ammoniacal, et en présence de Ni de Raney. Pour tous les termes étudiés, nous n'avons jamais obtenu de diamines; seulement, parfois, des composés mal définis, vraisemblablement constitués de mélanges d'amino-alcools, d'amino-cétones et de pipérazines.

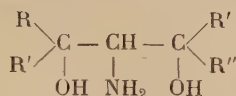
---

<sup>(70)</sup> PAUL, *Bull. Soc. Chim.*, 1940, 5-7, 296-247.

## RÉSUMÉ DES RÉSULTATS OBTENUS

$\begin{array}{c} \text{R} - \text{CO} - \text{C} - \text{R}' \\ \parallel \\ \text{NOH} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{R} - \text{C} - \text{C} - \text{R}' \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{NOH} \quad \text{NOH} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{R} - \text{CH} - \text{CH} - \text{R}' \\ \mid \quad \mid \\ \text{NH}_2 \quad \text{NH}_2 \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{R} - \text{CH} - \text{CH} - \text{R}' \\ \mid \quad \mid \\ \text{NH}_2 \quad \text{NH}_2 \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{R} - \text{CH} - \text{CH} - \text{R}' \\ \mid \quad \mid \\ \text{NH}_2 \quad \text{NH}_2 \end{array}$		Sulfate
R =	R' =	P. F.	Rendement	Recrist.	P. Eb.	Rendement	P. F.	Rendement	Recrist.	
CH <sub>3</sub>	H	165°	90 p. 100	Eau						
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	170°	90 p. 100	Toluène	80-89/70 mm	25 p. 100 (à partir du sulf.)	300°	40 p. 100	Lav. dans CH <sub>3</sub> OH	
CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	168°	85 p. 100	Benzène	85-89/25 mm	35 p. 100	330°	95 p. 100	Alcool	
CH <sub>3</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	167°	95 p. 100	Toluène	114-116/52 mm	55 p. 100	330°	90 p. 100	Alcool	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	176°	90 p. 100	Alcool	135/19 mm	40 p. 100	300°	90 p. 100	Alcool	
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	241°	90 p. 100	Acét. éthyl.						

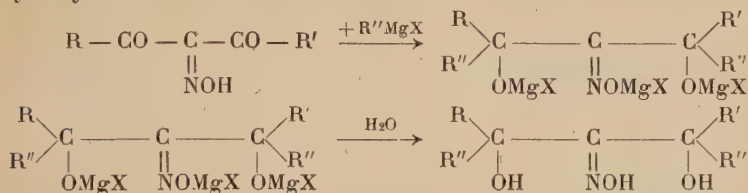
## CHAPITRE VI

 $\alpha$ -amino- $\beta$ -glycols tertiaires à fonction amine primaire

## Généralités.

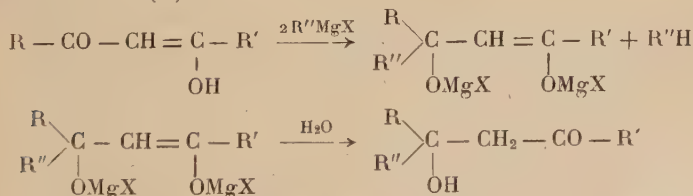
Par condensation des dérivés organomagnésiens sur les  $\alpha$ -oximino- $\beta$ -dicétones, nous avons obtenu les  $\alpha$ -oximino- $\beta$ -glycols correspondants. La réduction de ces oximinoglycols, nous a permis, dans certains cas, d'obtenir des  $\alpha$ -amino- $\beta$ -glycols tertiaires à fonction amine primaire, inconnus à notre connaissance.

1° **Condensation magnésienne.** — Les  $\alpha$ -oximino- $\beta$ -dicétones utilisées réagissent normalement — grâce à leurs deux groupements cétones — sur les dérivés organomagnésiens : 2 molécules de réactif de Grignard réagissent chacune sur un groupement cétone, une troisième est détruite par le groupement oxime, qui est toutefois régénéré lors de l'hydrolyse.



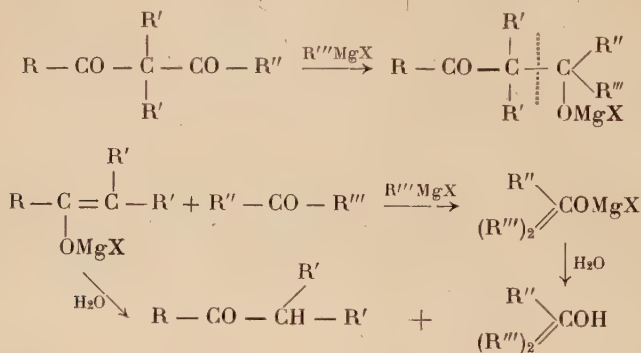
Ces résultats sont contraires à ceux qui avaient été généralement observés jusqu'ici, avec les  $\beta$ -dicétones, substituées ou non.

En effet, tandis que la plupart des dicétones réagissent normalement avec les dérivés organomagnésiens, les  $\beta$ -dicétones non substituées, grâce à leur forme énolique, conduisent généralement aux  $\beta$ -cétones alcools tertiaires <sup>(71)</sup>:



(71) VORLÄNDER, OSTERBURG et MEYE, *Ber. Chem. Gesells.*, 1923, 1136.

Dans le cas des  $\beta$ -dicétones substituées sur le carbone central, Kohler et Erickson <sup>(72)</sup> obtiennent l'addition de 2 molécules d'organo-magnésiens, en même temps que la coupure de la molécule, conduisant à la formation d'une cétone et d'un alcool tertiaire :



Afin d'être certains d'avoir un excès, nous avons utilisé 5 molécules de réactif de Grignard par molécule d' $\alpha$ -oximino- $\beta$ -dicétone.

L' $\alpha$ -oximino- $\beta$ -dicétone dissoute dans l'éther est introduite peu à peu dans une solution étherée d'halogénure d'alcoyl magnésium soumise à une agitation mécanique. Pour terminer la réaction, on porte à l'ébullition au bain-marie 2 heures à 5 heures.

On décompose ensuite, en refroidissant, le complexe magnésien par l'acide acétique étendu. Après décantation puis extraction à l'éther de la couche aqueuse, les solutions étherées réunies sont lavées au  $\text{CO}_3\text{NaH}$  puis séchées sur  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ . Par distillation sous vide, de l'éther, on obtient l'oximinoglycol.

La plus grosse difficulté à laquelle nous nous sommes heurtés a été la purification des oximinoglycols obtenus. A l'état brut, ils se présentent sous la forme de produits huileux indistillables, desquels la séparation des oximinoglycols ne se fait facilement (encore que la cristallisation soit toujours lente) que si ces derniers sont solides.

Les rendements en produits bruts sont souvent satisfaisants.

**20 Réduction des  $\alpha$ -oximino  $\beta$ -glycols : préparation des  $\alpha$ -amino- $\beta$ -glycols.** — Nous avons hydrogéné en présence de Ni de Raney, les  $\alpha$ -oximino- $\beta$ -glycols obtenus précédemment. Les résultats inégaux auxquels nous avons été amenés nous ont incités à essayer d'améliorer nos rendements, en ayant recours à un autre agent d'hydrogénation :  $\text{LiAlH}_4$  en suspension dans l'éther.

<sup>(72)</sup> KOHLER et ERICKSON, *J. Am. Soc.*, 1931, **53**, 2301.

## Préparation des matières premières.

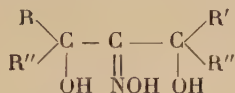
Nous avons utilisé dans ce chapitre : l'isonitrosoacétylacétone, l'isonitrosobenzoylacétone et l'isonitrosodibenzoylméthane.

Pour les préparer, nous avons nitrosé l'acétylacétone, le dibenzoylméthane (tous deux commerciaux) ainsi que la benzoylacétone, obtenue selon la méthode de Claisen <sup>(73)</sup>.

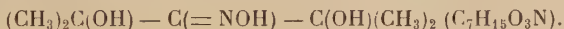
Ce sont les  $\beta$ -dicétones les plus accessibles, actuellement.

La nitrosation s'est effectuée au moyen de  $\text{NO}_2\text{H}$  naissant, selon les indications de Wolff <sup>(74)</sup>. La position du groupement  $-\text{CH}_2-$  voisin des deux fonctions cétones favorise la nitrosation qui donne, avec de très bons rendements, les oximinodicétones attendus.

## Action des organomagnésiens sur les oximino-dicétones : préparation des $\alpha$ -oximino- $\beta$ -glycols.



### I. Préparation du diméthyl-2,4, oximino-3, pentanediol-2,4 :



On condense 19 g d'isonitrosoacétylacétone dissous dans 20 cm<sup>3</sup> d'éther, avec l'iodure de méthyl magnésium obtenu à partir de 113,6 g d'iodure de méthyle et 19,2 g de Mg. Après l'introduction de l'oximino-dicétone, on maintient l'ébullition 3 heures pour achever la réaction. Le complexe est ensuite décomposé par 50 g d'acide acétique en refroidissant dans la glace.

L'extraction à l'éther donne, avec un rendement de 70 p. 100, une huile qui cristallise peu à peu. Les cristaux blancs, recristallisés dans l'alcool à 95°, fondent à 194°-195° et représentent un rendement de 30 à 40 p. 100 en diméthyl-2,4, oximino-3, pentane-diol-2,4 purifié.

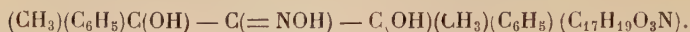
*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 52,46 ; H, 9,27 ; N, 8,78. — Calc. pour  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$  : C, 52,17 ; H, 9,32 ; N, 8,69.

<sup>(73)</sup> CLAISEN, *Lieb. Ann.*, **277**, 168.

<sup>(74)</sup> WOLFF, *Lieb. Ann.*, **325**, 139.



## II. Préparation du diphenyl-2,4, oximino-3, pentanediol-2,4 :



A 188,4 g de bromure de phényle attaquant 28,8 g de Mg, on ajoute 30 g d'isonitrosoacétylacétone. Après décomposition du complexe l'extraction à l'éther donne une huile brune qui cristallise lentement. La purification du précipité, par lavage au  $\text{CCl}_4$  chaud (pour éliminer le diphenyle), permet d'obtenir, avec un rendement de 50 p. 100, des cristaux fondant à  $180^\circ$ , correspondant au diphenyl-2,4, oximino-3, pentanediol-2,4, solubles dans l'alcool absolu, insolubles dans  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , l'eau. Recristallisés dans l'alcool à  $75^\circ$ , ils fondent à  $188^\circ$  et le rendement n'est plus que de 30 p. 100 en produit pur.

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 71,61 ; H, 6,60 ; N, 4,97. — Calc. pour  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$  : C, 71,57 ; H, 6,66 ; N, 4,98.

## III. Préparation du phényl-2, méthyl-4, oximino-3, pentanediol-2,4 :

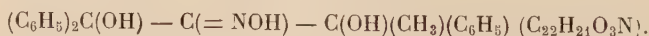


30,5 g d'isonitrosobenzoylacétone sont condensés à l'iodure de méthyl magnésium, obtenu à partir de 113,6 g d'iodure de méthyle et 19,2 g de Mg. Après 6 heures d'ébullition du mélange étheré, on décompose le complexe magnésien, selon le procédé habituel. On obtient 58 p. 100 de cristaux bruts, fondant à  $160^\circ$ . La recrystallisation dans l'alcool absolu a baissé à 30 p. 100, le rendement en phényl-2, méthyl-4, oximino-3, pentanediol-2,4. F. :  $164^\circ$ .

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 64,60 ; H, 7,56 ; N, 6,30. — Calc. pour  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$  : C, 64,57 ; H, 7,62 ; N, 6,27.

On peut préparer le même oximinoglycol en condensant l'isonitrosodibenzoylméthane avec l'iodure de méthyl magnésium, mais les rendements obtenus sont moins bons que par la méthode précédente.

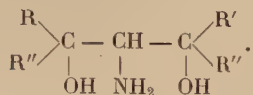
## IV. Préparation du triphényl-1,1,3, oximino-2, butanediol-1,3 :



Le bromure de phényl magnésium obtenu à partir de 126 g de bromure de phényle et 19,5 g de Mg, réagit sur 30,5 g d'isonitrosobenzoylacétone. Après 4 heures de chauffage, le complexe est décomposé. L'extraction à l'éther donne une huile brune qui ne cristallise en partie qu'après quelques jours. Les cristaux formés fondent à  $190^\circ$ . Recristallisés dans l'alcool à  $75^\circ$ , ils donnent avec un rendement de 12 p. 100, le triphényl-1,1,3, oximino-2, butanediol-1,3. F. :  $192^\circ$ .

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 76,17 ; H, 6,08 ; N, 4,11. — Calc. pour  $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$  : C, 76,08 ; H, 6,05 ; N, 4,03.

Réduction des  $\alpha$ -oximino- $\beta$ -glycols.  
Préparation des  $\alpha$ -amino- $\beta$ -glycols :



Les réductions catalytiques, au moyen de Ni de Raney, et de l'hydrure double de Li et d'Al, du diméthyl-2,4, oximino-3, pentanediol-2,4 ainsi que du triphényl-1,1,3, oximino-2, butanediol-1,3, nous ont conduits, malgré de nombreux essais, à de très faibles quantités d'huiles plus ou moins visqueuses. Nous n'avons pas pu obtenir, à partir de ces huiles, les sulfates ou les chlorhydrates des  $\alpha$ -amino- $\beta$ -glycols attendus.

1. Préparation du méthyl-2, phényl-4, amino-3, pentanediol-2,4 :



50 cm<sup>3</sup> d'une suspension à 10 p. 100 de Ni de Raney sont ajoutés à une solution de 4,3 g de méthyl-2, phényl-4, oximino-3, pentanediol-2,4 dissous dans 150 cm<sup>3</sup> d'alcool à 95°. La quantité théorique d'H est absorbée. On filtre le Ni et la solution alcoolique restante est acidifiée par SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> concentré. Par évaporation sous vide du solvant, il reste un solide blanc qui, recristallisé dans l'eau, fond vers 245°, et représente avec un rendement de 50 p. 100 (par rapport à l'oximino-glycol de départ) le sulfate du méthyl-2, phényl-4, amino-3, pentanediol-2,4.

*Anal.*: Tr. p. 100 : N, 5,51. — Calc. pour  $C_{12}H_{19}O_2N$ ,  $1/2SO_4H_2$ , 5,4.

On peut obtenir facilement, mais avec un moins bon rendement, le chlorhydrate de cet  $\alpha$ -amino- $\beta$ -glycol. La solution alcoolique, obtenue après essorage du Ni de Raney, est évaporée à sec. L'huile restante est reprise par l'éther anhydre. Un courant d'HCl sec donne peu à peu une huile qui cristallise en partie, après avoir soumis pendant 1/2 heure la solution étherée acide à l'agitateur à secousses.

Le chlorhydrate du méthyl-2, phényl-4, amino-3, pentanediol-2.4 est ainsi obtenu avec un rendement de 30 p. 100 sous forme de cristaux fondant à 200°.

*Anal.* : Tr. p. 100 : Cl, 14,3. — Calc. pour  $C_{12}H_{12}O_2N$ , ClH : 14,41.

## II. Préparation du diphényl-2,4, amino-3, pentanediol-2,4 :



La réduction au moyen du Ni de Raney du diphenyl-2,4, oximino-3, pentanediol-2,4, ne nous ayant pas permis d'isoler, avec des rende-

ments appréciables, l' $\alpha$ -amino- $\beta$ -glycol attendu nous avons utilisé l'hydrure double de Li et Al.

8 g de  $\text{LiAlH}_4$  sont introduits dans 200 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre. A la solution pâteuse et grise formée, on ajoute, peu à peu, 9,63 g de diphenyl-2,4, oximino-3, pentanediol-2,4. On termine la réaction, en chauffant au reflux 14 heures. Le complexe obtenu est décomposé en agitant et en refroidissant par 200 cm<sup>3</sup> d'eau et 100 cm<sup>3</sup> de NaOH à 10 p. 100. On laisse reposer une nuit. L'extraction à l'éther de la bouillie alcaline donne avec un rendement de 15 p. 100 des cristaux blancs fondant à 122°-125°, correspondant au diphenyl-2,4, amino-3, pentanediol-2,4.

*Anal.* : Tr. p. 100 : N, 5,15. — Calc. pour  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}$  : 5,16.

En dissolvant la base libre, précédemment obtenue, dans l'alcool absolu, et en acidifiant par  $\text{ClH}$  concentré, on obtient un solide fondant vers 245°, avec un rendement presque théorique, par rapport à la base libre.

*Anal.* : Tr. p. 100 : Cl, 11,92. — Calc. pour  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$ ,  $\text{ClH}$  : 11,86.

Notons que, parfois, il nous a été possible de récupérer un peu d' $\alpha$ -oximino- $\beta$ -glycol initial.

### Conclusions.

**1° Condensation magnésienne sur les  $\alpha$ -oximino- $\beta$ -dicétones.** — Nous avons obtenu le diméthyl-2,4, oximino-3, pentanediol-2,4, le diphenyl-2,4, oximino-3, pentanediol-2,4, le phényl-2, méthyl-4, oximino-3, pentanediol-2,4 et le triphényl-1,1,3, oximino-2, butanediol-1,3. Ce sont des produits cristallisant souvent difficilement et les rendements en produits purs dépassent rarement 30 p. 100 : la purification de ces  $\alpha$ -oximino- $\beta$ -glycols abaisse fortement leurs rendements.

**2° Réduction des oximino-glycols : préparation des  $\alpha$ -amino- $\beta$ -glycols.** — Le Ni de Raney et  $\text{LiAlH}_4$  ont été utilisés comme agents d'hydrogénation.

Nous n'avons pas pu réduire le diméthyl-2,4, oximino-3, pentanediol-2,4, ainsi que le triphényl-1,1,3, oximino-2, butanediol-1,3. Pour le premier de ces  $\alpha$ -oximino- $\beta$ -glycols de la série aliphatique, nous pouvons faire un rapprochement avec les résultats également négatifs que nous avons notés pour les oximino-alcools simples de série aliphatique (chap. IV).

Par contre, le méthyl-2, phényl-4, oximino-3, pentanediol-2,4 réduit en présence de Ni de Raney nous a permis d'obtenir, soit sous forme

de sulfate (rendement 50 p. 100), soit sous forme de chlorhydrate (rendement 30 p. 100), le méthyl-2, phényl-4, amino-3, pentanediol-2,4.

Le diphényl-2,4, oximino-3, pentanediol-2,4 réduit également par le Ni de Raney, ne nous ayant pas donné de rendement appréciable en aminoglycol correspondant, nous avons utilisé  $\text{LiAlH}_4$  et obtenu 15 p. 100 de la base libre, à partir de laquelle nous avons facilement formé le chlorhydrate.

## CHAPITRE VII

### Triamines primaires à fonctions voisines



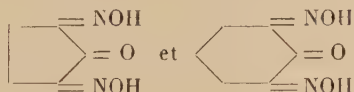
Nous avons essayé de préparer des triamines à fonctions amines voisines de la série aliphatique aromatique et cyclanique :



Nous avons utilisé deux méthodes :

a) *Par hydrogénation* de trioximes aliphatiques aromatiques ou cyclaniques  $\text{R} - [\text{C}(=\text{NOH})]_3 - \text{R}'$  au moyen du Ni de Raney. Les trioximes utilisées ont été obtenues très facilement par oximation d' $\alpha$ -oximino- $\beta$ -dicétones et de dioximinocétones.

b) *Par hydrogénation* en milieu ammoniacal et en présence de Ni de Raney, des  $\alpha$ -oximino- $\beta$ -dicétones  $\text{R} - \text{CO} - \text{C}(=\text{NOH}) - \text{CO} - \text{R}'$  et des di-isonitrosocyclanones :



### Préparation des matières premières.

A.  **$\alpha$ -oximinocétones.** — Nous avons utilisé l'isonitrosacétylacétone, l'isonitrosobenzoylacétone et l'isonitroso-dibenzoylméthane. La di-isonitrosocyclopentanone et la di-isonitrosocyclohexanone s'obtiennent facilement par nitrosation au moyen de  $\text{NO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , des cyclanones correspondantes.

B. **Trioximes.** — Elles s'obtiennent à partir des  $\alpha$ -oximinocétones. Pour l'oximation, nous avons utilisé soit 4 molécules de  $\text{ClH}$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}$  et 2 molécules de  $\text{NaOH}$  pour les  $\alpha$ -oximino- $\beta$ -dicétones, soit 2 molécules

de  $\text{ClH}$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}$  et 1 molécule de  $\text{NaOH}$  pour les di-isonitrosocyclanones.

Nous avons ainsi préparé le trioximino-2,3,4 pentane, le trioximine-1,2,3 phényl-1, butane, le trioximino diphényl-1,3 propane, le trioximino-1,2,3 cyclopentane et le trioximino-1,2,3 cyclohexane.

### Hydrogénation des trioximes.

La réduction au moyen du  $\text{Ni}$  de Raney à température et pression normales, ne nous a pas permis d'obtenir les triamines correspondant aux trioximes suivantes : trioximino-2,3,4 pentane, trioximino, diphényl-1,3, propane, trioximino-1,2,3 phényl-1, butane, trioximino-1,2,3 cyclopentane et trioximino-1,2,3 cyclohexane.

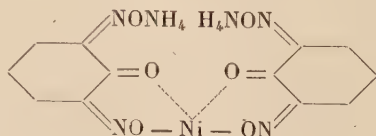
Les absorptions d' $\text{H}_2$  sont très faibles et les analyses effectuées sur les produits restant après chasse du solvant — acidifié ou non — nous ont toujours donné des teneurs en  $\text{N}$  bien inférieures à celles qu'on devrait obtenir pour la triamine attendue.

### Hydrogénation ammoniacale des $\alpha$ -oximino- $\beta$ -dicétones et des di-oximinocyclanones.

En utilisant le procédé décrit dans le chapitre V, nous sommes arrivés aux conclusions suivantes :

a) Les  $\alpha$ -oximino- $\beta$ -dicétones, en milieu  $\text{NH}_3$ -alcool méthylique et en présence de  $\text{Ni}$  de Raney, n'absorbent que très peu d' $\text{H}_2$ . Par évaporation sous vide du solvant, soit directement, soit après acidification, on n'obtient que peu de produits. Les résultats d'analyse sont très variables et diffèrent toujours très fortement de ceux correspondant aux triamines attendues.

b) Avec la di-isonitrosocyclohexanone, on obtient très rapidement et à froid des quantités appréciables d'un complexe double de  $\text{Ni}$  et d' $\text{NH}_4$  correspondant, d'après les résultats d'analyse, à la formule brute  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_6\text{Ni}$ , et auquel on pourrait attribuer la formule développée suivante :



*Anal.* : Tr. p. 100 :  $\text{N}$ , 21,01. — Calc. pour  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_6\text{Ni}$  : 20,8.

Tr. p. 100 :  $\text{Ni}$ , 14,5. — Calc. pour  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_6\text{Ni}$  : 14,6.

c) La di-isonitrosocyclopentanone, réduite par ce procédé, ne nous a pas permis d'obtenir la triamine attendue.



### Conclusion.

1° **Trioximes.** — a) Nous avons préparé avec des rendements compris entre 35 et 55 p. 100, le trioximino-2,3,4 pentane, le trioximino-1,2,3 phényl-1 butane et le trioximino diphényl-1,3 propane.

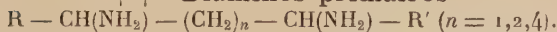
b) Le trioximino-1,2,3 cyclopentane et le trioximino-1,2,3 cyclohexane ont été obtenus avec de très bons rendements.

2° **Hydrogénation des trioximes.** — Nous n'avons pas pu obtenir les triamines primaires à fonctions voisines. Comme nous l'avions déjà signalé à propos des diamines, et plus facilement ici sans doute, ces composés doivent se désaminer encore plus facilement, car on obtient souvent des quantités notables de  $\text{ClNH}_4$ .

3° **Hydrogénation ammoniacale des  $\alpha$ -oximino- $\beta$ -dicétone et des di-isonitrosocyclanones.** — Pas plus ici que dans le cas des oximinocétones simples, nous n'avons pu vérifier l'efficacité de la méthode appliquée à ces composés.

## CHAPITRE VIII

### $\beta$ - $\gamma$ - $\epsilon$ -Diamines primaires



### Généralités.

Nous avons étudié, dans ce chapitre, l'hydrogénation des dioximes, à fonctions de plus en plus éloignées.

Dans les chapitres précédents, nous avons constaté en effet, que :

1° L'hydrogénation des  $\alpha$ -dioximes, en présence de Ni de Raney, à température et pression normales, est généralement possible, bien que plus difficile que pour les oximes simples.

2° L'hydrogénation des trioximes à fonctions oximes voisines, dans les mêmes conditions, ne donne aucun résultat.

Il semble donc que l'accumulation de groupements oximes sur des carbones voisins constitue un obstacle à l'hydrogénation de celles-ci.

Nous avons été ainsi amenés à examiner le comportement de diverses dioximes, vis-à-vis de l'hydrogénation, en fonction de l'éloignement relatif des deux groupements fonctionnels.



Nous avons préparé : l'acétylacétone dioxime, le diphényl-1,3 propane dioxime-1,3, l'acétonylacétone dioxime, le dioximino-2,7 octane, le dioximino-3,8 décane, le dioximino-5,10 tétradécane, le dioximino-1,5, diphényl-1,5, hexane, et le dioximino-3,8, diphényl-1,10, décane (inconnu jusqu'ici à notre connaissance).

### Réduction des $\beta$ , $\gamma$ et $\varepsilon$ -dioximes. Préparation des diamines.

**A. Réduction des  $\beta$ -dioximes en  $\beta$ -diamines.** — 1° RÉDUCTION DE L'ACÉTYLACÉTONE DIOXIME. — La réduction, soit au moyen du Ni de Raney à température et pression normales ; soit au moyen de  $\text{LiAlH}_4$ , ne nous a pas permis d'obtenir le diamino-2,4 pentane.

2° RÉDUCTION DE LA DIPHÉNYL-1,3, PROPANEDIOXIME-1,3 : PRÉPARATION DE LA DIPHÉNYL-1,3 PROPANEDIAMINE-1,3 :



a) *Au moyen du nickel de Raney.* — On dissout 8 g de diphényl-1,3 propanedioxime-1,3 dans 300 cm<sup>3</sup> de dioxane et ajoute 50 cm<sup>3</sup> d'une suspension de nickel de Raney dans le dioxane. En 2 heures, 50 p. 100 de la quantité théorique d'H<sub>2</sub> sont absorbés. Après essorage de nickel et distillation sous vide du dioxane, on récupère une huile très visqueuse. Par addition d'alcool absolu, 25 p. 100 de la dioxime initiale sont récupérés. Après essorage de la dioxime, le filtrat est acidifié par  $\text{ClH}$  concentré. Il cristallise peu à peu un produit blanc, insoluble dans les solvants organiques usuels qui, lavé au dioxane, fond vers 280°. Les résultats d'analyse correspondent à ceux du chlorhydrate de la diphényl-1,3 propanediamine-1,3 que l'on obtient avec un rendement de 25 p. 100.

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 59,98 ; H, 6,14 ; N, 9,5 ; Cl, 23,51. — Calc. pour  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_3$ , 2ClH : C, 60,2 ; H, 6,02 ; N, 9,36 ; Cl, 23,74.

b) *Au moyen de l'hydrure de lithium et d'aluminium.* — 8,5 g de dioxime dissous dans 170 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofurane, sont introduits peu à peu dans une suspension de 7 g de  $\text{LiAlH}_4$ , dans 170 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofurane. On chauffe 3 heures au reflux puis décompose le complexe par 100 cm<sup>3</sup> d'eau et 250 cm<sup>3</sup> d'une solution de sel de Seignette à 20 p. 100. Après distillation du tétrahydrofurane la solution aqueuse restante est extraite à l'éther que l'on distille à son tour. Il reste une huile à odeur aminée que l'on reprend par un peu d'éther anhydre, et traite par un courant d'HCl sec. On précipite ainsi, avec un rendement de 30 p. 100, le chlorhydrate, sous forme de cristaux blancs, fondant, comme précédemment, vers 280°.

B. *Essais de réduction de l'acétonylacétonedioxime*. — La réduction de cette  $\gamma$ -dioxime au moyen du Ni de Raney, ainsi que par  $\text{LiAlH}_4$ , ne nous a pas permis d'isoler le diamino-2,5 hexane.

C. *Réduction des  $\varepsilon$ -dioximes en  $\varepsilon$ -diamines*. — 1° RÉDUCTION DU DIOXIMINO-2,7 OCTANE. — De même que pour les premiers termes de la série des  $\beta$  et  $\gamma$ -dioximes aliphatiques, les essais de réduction par les mêmes procédés, n'ont donné aucun résultat.

2° RÉDUCTION DU DIOXIMINO-3,8 DÉCANE : PRÉPARATION DU DIAMINO-3,8 DÉCANE  $[\text{C}_2\text{H}_5 - \text{CH}(\text{NH}_2) - (\text{CH}_2)_2]_2$  ( $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_2$ ). — a) *Au moyen du Ni de Raney*. — A 6 g de dioxime dans 150 cm<sup>3</sup> d'alcool absolu, on ajoute 50 cm<sup>3</sup> d'une suspension de Ni de Raney. Après absorption des  $3/4$  de la quantité théorique d' $\text{H}_2$  (en 1,45 h) on chasse l'alcool sous vide. Il reste une huile qui, dissoute dans l'éther anhydre et soumise à un courant d' $\text{HCl}$  sec, laisse précipiter 35 p. 100 de chlorhydrate du diamino-3,8 décane. Les cristaux recristallisés dans l'alcool, fondent vers 290°.

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 48,71 ; H, 9,83 ; N, 11,5 ; Cl, 28,48. — Calc. pour  $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_2$ , 2ClH : C, 48,97 ; H, 9,79 ; N, 11,42 ; Cl, 28,97.

b) *Au moyen de l'hydruure de lithium et d'aluminium*. — 8 g de dioxime dissous dans 500 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre sont versés peu à peu dans une solution de 7 g de  $\text{LiAlH}_4$  pour 150 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre. L'addition terminée, on porte à l'ébullition à reflux 1 heure. Le complexe lithien est ensuite décomposé, puis la solution décantée et extraite à l'éther. La chasse de l'éther donne, dans ce cas également, une huile mais avec un rendement sensiblement égal à la moitié de celui obtenu dans l'opération précédente. Cette huile reprise par l'éther anhydre et traitée par ClH sec, ne forme que 8 p. 100 de chlorhydrate du diamine-3,8 décane (F : 290°).

3° RÉDUCTION DU DIOXIMINO-5,10, TÉTRADÉCANE : PRÉPARATION DU DIAMINO-5,10 TÉTRADÉCANE  $[\text{C}_4\text{H}_9 - \text{CH}(\text{NH}_2) - (\text{CH}_2)_2]_2$  ( $\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{N}_2$ ). — a) *Au moyen du nickel de Raney*. — 30 cm<sup>3</sup> d'une suspension de Ni de Raney dans le tétrahydrofurane sont ajoutés à 3,5 g de dioxime dans 300 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofurane. Les  $3/4$  de la quantité théorique d' $\text{H}_2$  sont absorbés en 2 heures. Après la chasse du solvant, il reste une huile qui, reprise par l'éther anhydre et traitée par un courant de ClH sec, donne 25 p. 100 de chlorhydrate du diamino-5,10 tétradécane. Ce sont des cristaux blancs fondant vers 270° avec décomposition. Recristallisables dans l'alcool absolu.

En remplaçant le tétrahydrofurane par l'alcool absolu, une opération analogue à la précédente ne nous a permis d'obtenir que 6 p. 100 du chlorhydrate de diamino-5,10 tétradécane.

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 55,23 ; H, 10,81 ; N, 9,38 ; Cl, 23,12. — Calc. pour  $C_{14}H_{32}N_2$ , 2ClH : C, 55,8 ; H, 10,63 ; N, 9,3 ; Cl, 23,58.

b) *Au moyen de l'hydrure de lithium et d'aluminium.* — 4 g de dioxime dans 350 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre sont versés peu à peu dans une solution de 8 g de LiAlH<sub>4</sub> dans 200 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre. On chauffe 2 heures à reflux. La décomposition du complexe et l'extraction à l'éther permettent d'isoler une huile à odeur aminée.

Cette huile dissoute dans l'éther anhydre et traitée par ClH sec permet d'obtenir 85 p. 100 du chlorhydrate de diamino-5,10 tétradécane, les cristaux ont le même point de fusion que ceux précédemment obtenus.

Notons que cette diamine a été préparée par certains auteurs (77) selon une autre méthode.

4° ESSAI DE RÉDUCTION DU DIOXIMINO-1,5 DIPHÉNYL-1,5 HEXANE : PRÉPARATION DU DIAMINO-1,5, DIPHÉNYL-1,5 HEXANE :



La dioxime étudiée étant insoluble dans les solvants usuels, difficilement soluble à chaud dans le dioxane et le tétrahydrofuranne, il ne nous a pas été possible d'effectuer sa réduction par les méthodes utilisées précédemment.

5° RÉDUCTION DU DIOXIMINO-3,8, DIPHÉNYL-1,10 DÉCANE : PRÉPARATION DU DIAMINO-3,8 DIPHÉNYL-1,10 DÉCANE :



a) *Au moyen du nickel de Raney.* — On introduit 40 cm<sup>3</sup> d'une suspension de Ni de Raney dans une solution de 3 g de dioxime dans 350 cm<sup>3</sup> d'alcool absolu. Les 3/4 de la quantité théorique d'H<sub>2</sub> sont absorbés en 2 h 1/2. Par concentration de la solution alcoolique, on récupère une huile qui, reprise par l'éther anhydre et soumise à un courant d'HCl sec, permet d'obtenir 33 p. 100 du chlorhydrate de diamino-3,8 diphényl-1,10 décane fondant vers 230°. Dans une opération ultérieure, nous avons substitué le tétrahydrofuranne à l'alcool absolu utilisé précédemment comme solvant. Dans ces conditions, l'hydrogénation ne s'est pas effectuée.

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 66,03 ; N, 8,2 ; N, 7,10 ; Cl, 17,4. — Calc. : pour  $C_{22}H_{32}N_2$ , 2ClH : C, 66,51 ; H, 8,06 ; N, 7,05 ; Cl, 17,88.

(77) D. Muriel HALL, Sardar MAHBOOK et E. E. TURNER, *J. Chem. Soc.*, 1952, 149-150.



b) *Au moyen du  $\text{LiAlH}_4$ .* — 4 g de dioxime dans 200 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofurane anhydre sont versés peu à peu dans une suspension de 7 g de  $\text{LiAlH}_4$  dans 200 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofurane. On chauffe 4 heures à reflux, puis décompose le complexe et distille le tétrahydrofurane. La solution aqueuse restante est extraite à l'éther. On obtient ainsi une huile à odeur fortement aminée qui, redissoute dans l'éther anhydre et traitée par un courant de  $\text{ClH}$  sec, laisse précipiter 71 p. 100 de chlorhydrate du diamino-3,8 diphényl-1,10 décane, fondant comme précédemment à 230°.

## CONCLUSIONS

Nous avons effectué l'hydrogénation d'une série de dioximes, situées en positions  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\epsilon$ , soit en présence de nickel de Raney, soit au moyen de l'hydrure double de lithium et d'aluminium.

Les résultats sont résumés dans le tableau ci-joint.

Nous avons été limités dans nos recherches par l'obtention de certaines matières premières : nous avons utilisé les  $\beta$ - et  $\gamma$ -dicétones commerciales et les  $\epsilon$ -dicétones facilement obtenues par l'action des dérivés organo-cadmiens sur le chlorure d'adipyle. L'oximation directe de ces dicétones est généralement très facile, sauf dans le cas de la diphényl-1,3 propanedione-1,3 qui ne peut être préparée qu'à partir de la benzalacétophénone.

De l'étude de l'hydrogénation de ces dioximes, on peut tirer les conclusions suivantes :

1° L'hydrogénation par les deux techniques employées est assez comparable, et les produits n'ayant pas pu s'hydrogéner sont les mêmes par les deux méthodes.

2° Dans toutes les séries ( $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\epsilon$ ) les premiers termes n'ont pas pu être hydrogénés.

3° La solubilité des dioximes joue un grand rôle dans cette étude :  
a) l'une des dioximes étudiées n'a pu être hydrogénée par les méthodes utilisées, en raison de son insolubilité dans les solvants organiques ;  
b) les solubilités de la plupart des dioximes sont assez faibles en général. Les résultats sont le plus souvent meilleurs par celle des deux méthodes qui se trouve compatible avec le solvant où une concentration plus forte est possible.

4° La nature du solvant utilisé semble également être susceptible de modifier les rendements : le diamino-5,10 tétradécane di-chlorhydrate, a été obtenu en présence de Ni de Raney avec un rendement de 6 p. 100 dans l'alcool absolu et 25 p. 100 dans le tétrahydrofurane.

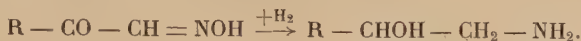
5° Enfin, en ce qui concerne la facilité relative de l'hydrogénation des groupements oximes, en fonction de leur éloignement relatif, si le petit nombre de produits accessibles ne nous a pas permis d'établir

## RÉSUMÉ DES RÉSULTATS OBTENUS

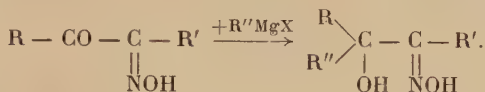
$\text{R}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-\text{R} \xrightarrow{+\text{H}_2} \text{R}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}-\text{R}$ $\begin{array}{c} \text{NOH} \\ \parallel \\ \text{NOH} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{NOH} \\ \parallel \\ \text{NOH} \end{array}$				$\text{R}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}-\text{R}$ $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \end{array}$				$\text{LiAlH}_4$		
Position	n	R =	Rendement	P. F.	Solubilité	Ni de Raney		Rendement chlorhydrate	Solvant	Rendement chlorhydrate
						Solvant				
β	1	CH <sub>3</sub>	90 p. 100	149°-150°	Crist. eau, alcool	Alcool		o	Ether	o
	1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	41 p. 100	210°	Ins. eau, alcool Ether Sol. tétrahydrofuranne Crist. dioxane	Dioxane		25 p. 100 (F. 280°)	Tétrahydrofuranne	30 p. 100 (F. 280°)
γ	2	CH <sub>3</sub>	100 p. 100	138°	Crist. alcool	Alcool		o	Tétrahydrofuranne	o
	4	CH <sub>3</sub>	75 p. 100	154°	Crist. alcool	Alcool		o	Tétrahydrofuranne	o
ε	4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	95 p. 100	99°	Crist. eau	Alcool		35 p. 100 (F. 290°)	Ether	8 p. 100 (F. 290°)
	4	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	99 p. 100	115°	Crist. benzène	Tétrahydrofuranne Alcool		25 p. 100 (F. 270°) 6 p. 100	Ether	85 p. 100 (F. 270°)
	4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	90 p. 100	230°	Ins. solvants usuels Crist. dioxane	Dioxane		o		
	4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	85 p. 100	168°	Ins. eau, éther Peu sol. alcool Sol. tétrahydrofuranne Crist. dioxane	Alcool chaud Tétrahydrofuranne		33 p. 100 (F. 265°) o	Tétrahydrofuranne	71 p. 100 (F. 265°)



II. *Préparation d' $\alpha$ -amino-alcools à fonction amine primaire et alcool secondaire, par hydrogénation au moyen du couple Zn/Ni des oximinocétones :*

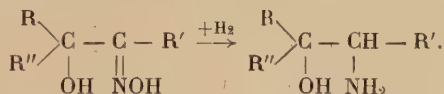


III. *Préparation des oximino-alcools à fonction alcool tertiaire :*



Ces produits s'obtiennent avec des rendements de 40 à 70 p. 100.

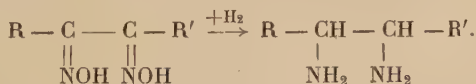
IV. *Préparation d'amino-alcools à fonction alcool tertiaire et amine primaire, par hydrogénation des oximino-alcools précédents, en présence de nickel de Raney, sous la pression et à la température ordinaires :*



Lorsque tous les radicaux R, R', R'' sont de la série aliphatique, nous n'avons pas pu isoler les amino-alcools prévus.

En revanche, dès que l'un d'eux, au moins, est un radical aromatique (phényl, naphtyl) on obtient les amino-alcools attendus, sous forme de chlorhydrates, avec des rendements de l'ordre de 80 p. 100. Ceci constitue une très bonne méthode de préparation de ces composés, peu connus.

V. *Préparation des  $\alpha$ -diamines primaires.* — A partir des  $\alpha$ -oximinocétones, nous avons obtenu, avec des rendements presque quantitatifs, les  $\alpha$ -dioximes qui ont été hydrogénées en présence de nickel de Raney, sous la pression et à la température ordinaires :

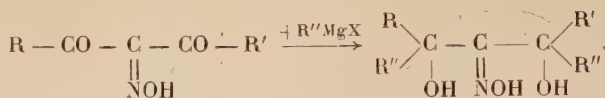


Contrairement aux  $\alpha$ -oximino-alcools précédents, l'hydrogénation est ici possible, aussi bien en série aliphatique qu'en série aromatique, et les rendements sont de l'ordre de 35 à 55 p. 100. Diverses diamines nouvelles ont été décrites.

Cependant, l'hydrogénation de celles des dioximes, qui sont les réactifs du nickel les plus sensibles, est impossible, parce qu'elle se trouve arrêtée par la formation du complexe de nickel.

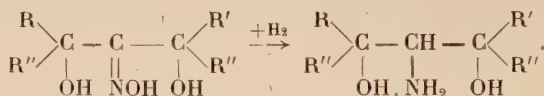
D'autre part, on note, parfois, une désamination partielle, avec formation probable de traces de pipérazines.

VI. *Préparation des oximinoglycols à partir des oximino-β-dicétones :*



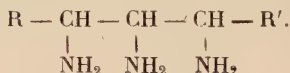
Contrairement à ce qui se passe généralement avec les β-dicétones, substituées ou non, nous avons obtenu, avec les oximino-β-dicétones, la condensation normale des dérivés organo-magnésiens. Les oximinoglycols ainsi obtenus, et jusqu'ici inconnus, ne se forment, toutefois, qu'avec des rendements de l'ordre de 30 p. 100.

VII. *Préparation des aminoglycols.* — L'hydrogénation des oximinoglycols ci-dessus a été essayée, soit en présence de nickel de Raney, soit par l'hydrure de lithium et d'aluminium :



L'hydrogénation est, en général, difficile dans ces conditions, et nous n'avons pu isoler que deux des composés cherchés, d'ailleurs jusqu'ici inconnus. Ces deux aminoglycols ont été respectivement isolés à l'état de sels avec des rendements de 50 p. 100 et 15 p. 100.

VIII. *Essai de préparation de triamines à fonctions primaires :*



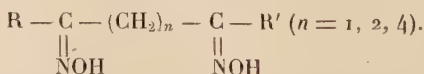
Nous avons essayé de préparer des triamines primaires à fonctions voisines à partir des trioximes correspondantes.

Si celles-ci s'obtiennent assez facilement, à partir d'α-oximino-β-dicétones ou des dioximinocétones, par contre l'hydrogénation en triamine a été impossible.

L'hydrogénation a été tentée : a) par réduction en présence de nickel de Raney (à température et pression normales) des trioximes ;

b) par hydrogénation ammoniacale, en présence de nickel de Raney, des isonitrosodicétones et des di-isonitrosocyclanones.

IX. *Etude de la réduction de dioximes à fonctions de plus en plus éloignées :*



Ayant constaté que l'accumulation de groupements oximes paraissait gêner l'hydrogénation dans les conditions opératoires utilisées nous



avons étudié le comportement de dioximes à fonctions de plus en plus éloignées, que nous avons soumises à l'hydrogénation soit en présence de nickel de Raney, soit par l'hydrure de lithium et d'aluminium.

Nous nous sommes limités aux  $\beta$  et  $\gamma$ -dioximes commerciales et aux  $\epsilon$ -dioximes d'accès facile par l'action des organo-cadmiens sur le chlorure d'adipyle.

Le petit nombre de composés étudiés ne nous a pas permis d'établir un parallélisme rigoureux entre les séries  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\epsilon$ . Toutefois, à part les premiers termes de chaque série, qui sont réfractaires à l'hydrogénation dans tous les cas, nous avons montré que, lorsque les groupements oximes sont le plus éloignés (position  $\epsilon$ ), l'hydrogénation constitue une bonne méthode de préparation des  $\epsilon$ -diamines, composés très peu connus jusqu'ici.

Les rendements, qui atteignent parfois 30 à 80 p. 100, varient, toutefois, selon le mode d'hydrogénation et, principalement semble-t-il, selon la solubilité des dioximes dans les solvants nécessaires.

---

# SYNTHÈSES DE DIACIDES, D'AMINOACIDES ET D'UNE DIAMINE A PARTIR DU FURFURAL (\*)

Par ROLAND CHRÉTIEN

## INTRODUCTION

Le furfural a été découvert en 1821 par Döbereiner alors qu'il préparait de l'acide formique par action du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique sur du sucre.

Il a fallu attendre un siècle pour que cet aldéhyde soit fabriqué industriellement par hydrolyse de déchets agricoles tels que les balles d'avoine ou les rachis de maïs. La production actuelle aux U. S. A. est d'environ 50 000 tonnes par an.

Le furfural est utilisé essentiellement comme solvant sélectif, comme source de matières plastiques et enfin comme matière première en chimie organique.

Pour notre part, nous avons considéré le furfural comme point de départ pour des synthèses. Or on peut obtenir directement à partir de cet aldéhyde trois dérivés principaux :

- l'alcool furfurylique par hydrogénation,
- le furanne par décarbonylation,
- l'acide furoïque par oxydation.

La plupart des synthèses citées dans la littérature ayant comme point de départ l'alcool ou le furanne, nous nous sommes attachés tout d'abord à l'étude de l'acide furoïque, ce qui nous a conduits finalement à une nouvelle synthèse de l'acide amino-6 caproïque.

Nous nous sommes alors intéressés à quelques nouvelles synthèses de diacides, de diamines et d'acides aminés à partir du furfural en passant par le tétrahydrofuranne et le tétrahydropyranne.

---

(\*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le titre d'ingénieur-docteur et soutenue le 7 juin 1957 devant la commission d'examen.

Nous avons donc divisé notre exposé en trois parties :

I. Synthèses à partir de l'acide furoïque :

- A) Réaction de Friedel-Crafts sur le tétrahydrofuroate d'éthyle.
- B) Essai de déshydratation du tétrahydrofuroate d'éthyle.
- C) Synthèse de l'acide amino-6 caproïque à partir du tétrahydrofuroate d'éthyle.
- D) Synthèse de l'acide  $\alpha$ -bromo-adipique à partir du tétrahydrofuroate d'éthyle.

II. Synthèse à partir du tétrahydrofuranne :

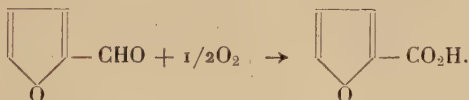
Synthèse de l'acide amino-6 caproïque.

III. Synthèses à partir du tétrahydropyranne :

- A) Synthèse de l'acide pimélique et de l'heptaméthylène diamine.
- B) Synthèse de l'acide amino-6 caproïque.
- C) Synthèse de l'acide amino-7 heptanoïque.

I. — Synthèses à partir de l'acide furoïque.

*Préparation de l'acide furoïque :*



Les procédés classiques d'oxydation d'un aldéhyde en acide ne sont pas à recommander pour la préparation de l'acide furoïque ; le noyau furannique étant assez sensible aux réactifs oxydants, le furfural a tendance à se polymériser et l'acide formé est difficile à purifier.

Au laboratoire, on emploie généralement la réaction de Cannizzaro qui a un double désavantage : il se forme simultanément de l'alcool furfurylique qui se résinifie facilement et l'acide formé est obtenu à l'état pur avec des rendements assez faibles.

Industriellement, le furfural est oxydé catalytiquement et les rendements sont excellents. En effet, de nombreux chercheurs ont oxydé le furfural par l'oxyde d'argent en quantité stœchiométrique mais Dinelli <sup>(1)</sup> a montré que la quantité d'oxyde d'argent, onéreux, pouvait décroître jusqu'à des quantités catalytiques à condition d'y joindre de l'oxyde cuivrique. Le rendement est de l'ordre de 90 p. 100.

*Méthode I.* — La méthode catalytique indiquée dans un brevet américain <sup>(2)</sup> consiste à réoxyder l'oxyde cuivreux formé par contact avec de l'air ou de l'oxygène et les oxydes utilisés peuvent être considérés

<sup>(1)</sup> DINELLI, *Ann. chim. applicata*, 1939, **29**, 448.

<sup>(2)</sup> U. S. Pat. 2 407 066, 1942 ; *Chem. Abstr.*, 1947, **41**, 780.

comme de véritables catalyseurs. L'oxyde de cuivre peut être remplacé par de nombreux autres oxydes métalliques et à la place de l'oxyde d'argent, on peut utiliser les oxydes d'or, de platine et de palladium.

*Méthode II.* — Il existe d'autres procédés d'oxydation catalytique où seuls les oxydes de métaux nobles sont utilisés, mais dans ce cas la quantité d'oxyde doit atteindre une certaine valeur. Cette méthode est donnée par Isenhour dans un brevet américain <sup>(3)</sup> et par Andrisano <sup>(4)</sup>.

Nous avons comparé ces deux méthodes dont le principe est identique : le furfural tombe goutte à goutte dans un récipient contenant une solution de soude diluée et le catalyseur ; le furfural est oxydé par un courant d'air ou d'oxygène et le milieu est vigoureusement agité mécaniquement pour assurer un contact intime entre le furfural, l'oxygène et le catalyseur ; on évite ainsi des pertes dues à la réaction de Cannizzaro. Dans la méthode I, il faut opérer aux environs de 55° alors que, dans la méthode II, l'oxydation a lieu à température ordinaire.

Par la première méthode, nous avons obtenu l'acide avec un rendement de 78 p. 100 au lieu des 96 p. 100 atteints industriellement alors que par la deuxième, les rendements ont été de 91,5 p. 100 (Andrisano annonce 91 p. 100).

Par ces deux méthodes, l'acide furoïque obtenu directement est suffisamment pur pour être utilisé dans la plupart des cas, quoique légèrement jaune.

De nombreux procédés sont recommandés dans la littérature pour purifier cet acide, jusqu'à la distillation sous pression réduite. La meilleure méthode consiste en une cristallisation dans le tétrachlorure de carbone. On obtient ainsi de l'acide furoïque blanc fondant à 130°.

Le furfural a pu être utilisé dans la synthèse organique grâce aux progrès effectués dans l'hydrogénation sous pression. En effet, l'idée générale qui guide de nombreux travaux sur les dérivés furanniques est la suivante : hydrogénation du noyau furannique, puis ouverture par les agents généralement utilisés dans la coupure des époxydes ou des éther-oxydes. On obtient ainsi des substances de la série aliphatique qui sont souvent bien difficiles à obtenir par une autre voie.

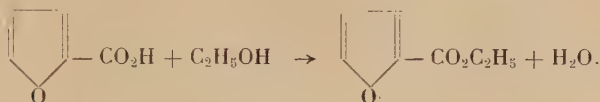
L'hydrogénation sous pression de l'alcool furfurylique et du furanne en alcool tétrahydrofurfurylique et en tétrahydrofuranne est effectuée industriellement mais il n'en est pas de même pour l'acide furoïque dont les produits d'hydrogénation n'ont aucun débouché actuellement.

L'hydrogénation sous pression de l'acide furoïque en présence de différents catalyseurs conduit à l'acide tétrahydrofuroïque mais aussi à des produits d'hydrogénolyse ; c'est pourquoi il est préférable d'hydrogéner un ester.

<sup>(3)</sup> U. S. Pat. 2 041 184, 1936 ; *Chem. Abstr.*, 1936, 30, 4515.

<sup>(4)</sup> ANDRISANO, *Boll. sci. facolta chim. ind. Bologna*, 1949, 7, 66.

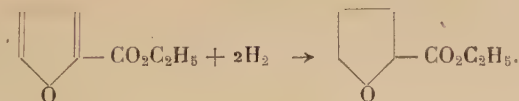
**Préparation du furoate d'éthyle.** — Cet ester se prépare facilement avec des rendements de 85 à 88,5 p. 100 par les méthodes classiques. Il distille à 83° sous 10 mm et cristallise en gros prismes transparents fondant à 32°-33°.



**Préparation du tétrahydrofuroate d'éthyle.** — L'hydrogénation du furoate d'éthyle s'effectue en présence de nickel de Raney avec ou sans solvant, sous une pression d'hydrogène d'une centaine d'atmosphères et à 130° environ.

Nous avons obtenu les meilleurs résultats (rendement pratiquement quantitatif) avec l'acétate d'éthyle comme solvant en présence de nickel de Raney préparé selon A. Pavlic et H. Adkins <sup>(5)</sup>.

Le tétrahydrofuroate d'éthyle est un liquide incolore bouillant à 80° sous 11 mm.



Avant d'ouvrir le pont époxyde du tétrahydrofuroate d'éthyle, nous avons essayé d'appliquer à cet ester deux réactions qui ont donné des résultats avec des carbures tétrahydrofuranniques : la réaction de Friedel-Crafts et la déshydratation.

**A. — Réaction de Friedel-Crafts sur le tétrahydrofuroate d'éthyle.** — En série furannique, le noyau a des propriétés chimiques semblables à celles du noyau benzénique et de nombreux dérivés ont été obtenus par la réaction de Friedel-Crafts sur des substances possédant un noyau furannique.

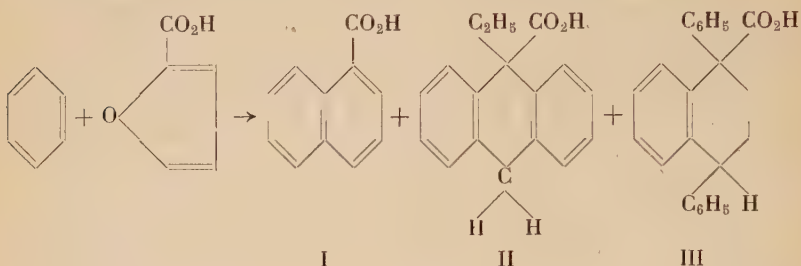
Mais les époxydes sont également utilisés dans la réaction de Friedel-Crafts : c'est ainsi que l'alcool phényléthylique est préparé industriellement par action de l'oxyde d'éthylène sur le benzène.

De même, il existe des réactions où le noyau furannique réagit par son oxygène pontal, mais ces réactions ne sont pas très simples et on obtient souvent plusieurs substances difficiles à séparer. Par exemple,

(5) A. PAVLIC et H. ADKINS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 1471.

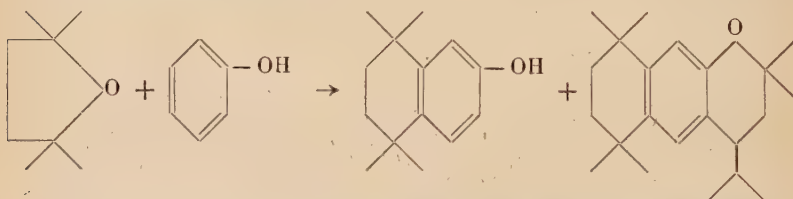


Price et ses collaborateurs <sup>(6)</sup> <sup>(7)</sup>, en faisant réagir l'acide furoïque sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium, ont obtenu la réaction suivante :



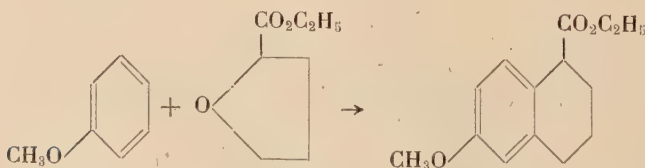
I a été obtenu avec 10 p. 100 de rendement ; II et III n'ont pu être séparés. Avec le furoate de méthyle <sup>(8)</sup>, la réaction est plus simple et les rendements sont meilleurs, les esters pouvant être séparés par distillation.

Quant aux dérivés tétrahydrofuranniques, le seul exemple que nous avons trouvé est le suivant <sup>(9)</sup> :



Dans ce cas encore, on n'obtient pas un dérivé unique mais les rendements sont acceptables et la formation des corps obtenus est plus facile à expliquer.

En faisant réagir le tétrahydrofuroate d'éthyle sur l'anisole, nous voulions préparer le méthoxy-6 tétrahydro-1-2-3-4 naphthoate d'éthyle suivant la réaction :



<sup>(6)</sup> PRICE, CHAPLIN, GOLDMAN, KREBS et SCHAFER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 1857.

<sup>(7)</sup> C. C. PRICE, C. C. CHAPLIN et M. RIEGER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 2227.

<sup>(8)</sup> C. C. PRICE et C. F. HUBER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 2136.

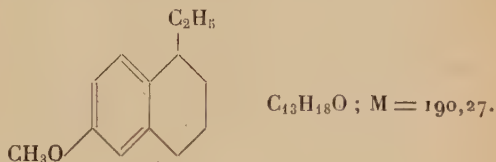
<sup>(9)</sup> H. A. BRUSON et J. W. KROEGER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 36.

Nous nous sommes inspirés des travaux de Charles C. Price <sup>(10)</sup> qui, après de nombreux essais, a mis au point l'action de l'acide furoïque sur l'anisole avec des rendements de 7,9 à 19,8 p. 100.

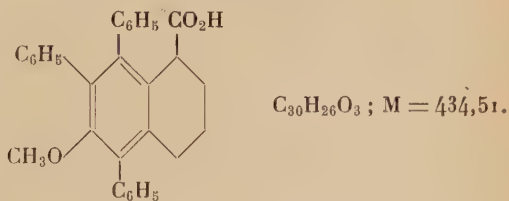
L'anisole a été utilisé comme réactif et comme solvant. Après traitement habituel, nous avons recueilli du phénol identifié par ses propriétés physiques, par son action sur le chlorure ferrique et par un dérivé caractéristique (acide phénoxyacétique).

De plus, nous avons isolé en petite quantité deux sortes de cristaux : les uns fondent à 54° et les autres à 198°-200°.

Les cristaux fondant à 54° absorbent dans l'ultra-violet et ont un indice de saponification nul. D'après l'analyse, nous pouvons leur attribuer, sous toute réserve, la formule suivante :



On peut concevoir la formation d'une telle substance par la décarboxylation du produit attendu. Les cristaux fondant à 198°-200° se présentent sous la forme de paillettes brillantes. Ils absorbent dans l'ultra-violet et le dosage du groupement méthoxyle, en supposant un méthoxyle par molécule, leur donne une masse moléculaire de 434. Leur analyse est compatible avec la formule suivante :

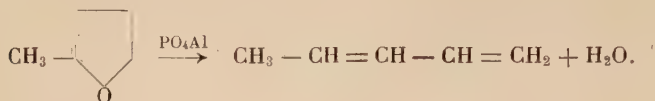


Pour confirmer la structure des deux sortes de cristaux, il faudrait naturellement pousser beaucoup plus loin cette étude. Nous avons simplement constaté que cette réaction n'est pas simple et que les rendements sont très faibles (de l'ordre de quelques pour-cent). Notre but étant de trouver des dérivés du furfural susceptibles d'être intéressants au point de vue industriel, nous avons abandonné cette question.

B. — Essai de déshydratation du tétrahydrofuroate d'éthyle. — H. Guinot et ses collaborateurs des usines de Melle indiquent dans un

(10) C. C. PRICE, H. I. ENOS jr. et W. KAPLAN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, 69, 2261.

brevet de 1936 <sup>(11)</sup> qu'ils ont obtenu le pentadiène-1-3 (pipérylène) avec un rendement de 90 p. 100 en faisant passer le méthyl-tétrahydrofuranne sur du phosphate d'aluminium à 350° :



Puis les chercheurs de l'I. G. Farben Industrie <sup>(12)</sup> ont appliqué cette même technique de déshydratation au tétrahydrofuranne. On estime que le cinquième du butadiène produit en Allemagne pendant la guerre provient de cette source.

Enfin, R. Paul et S. Tchelitcheff <sup>(13)</sup> ont traité de la même façon l'éthyltétrahydrofuranne et le méthyltétrahydropyranne pour obtenir dans chaque cas un mélange d'hexadiènes. D'ailleurs, la déshydratation des carbures tétrahydropyranniques s'effectue avec des rendements inférieurs car le noyau tétrahydropyrannique est beaucoup plus stable que le noyau tétrahydrofurannique.

En appliquant cette méthode au tétrahydrofuroate d'éthyle, nous espérons obtenir du pentadiène-2-4 oate d'éthyle ou, tout au moins, des dérivés du butadiène.

Nous avons donc fait passer des vapeurs de tétrahydrofuroate d'éthyle sur du phosphate d'aluminium à 350°.

Nous avons recueilli, en plus du tétrahydrofuroate non transformé, deux liquides bouillant respectivement à 54°-55° et 98°-99° à la pression ordinaire.

1) Le liquide bouillant à 54°-55° possède une odeur furannique et il absorbe de l'hydrogène et du brome. Son spectre ultraviolet ne décèle pas de conjugaison et il ne donne pas d'adduct avec l'anhydride maléique. Enfin, son indice de réfraction est de 1,422 à 15°.

Toutes ces considérations nous ont amenés à supposer que nous avions affaire au dihydro-2-3 furanne. Or, dans la bibliographie, nous avons appris que le dihydro-2-3 furanne a été isolé pour la première fois en 1945 par C. L. Wilson <sup>(14)</sup> en décomposant à haute température des vapeurs de tétrahydrofuronitrile et de tétrahydrofuroate de méthyle

<sup>(11)</sup> Brevet français 811 695 du 3 janvier 1936.

<sup>(12)</sup> Brit. Pat. 506 038 du 18 novembre 1937 ; Brit. Pat. 844 893 du 18 octobre 1938.

<sup>(13)</sup> R. PAUL et S. TCHELITCHEFF, *Comptes Rendus*, 1946, **223**, 1136.

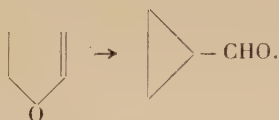
<sup>(14)</sup> C. L. WILSON, *J. Chem. Soc.*, 1945, 58.

sur des catalyseurs déshydratants tels que le phosphate de sodium et le silica-gel :

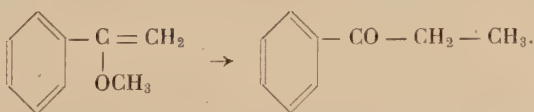


2) Le liquide bouillant à 98°-99° correspond au cyclopropane-carboxaldéhyde que C. L. Wilson a également obtenu, surtout lorsque la température est supérieure à 400°. En effet, notre produit a des propriétés physiques semblables et sa dinitro-2-4 phénylhydrazone, dont l'analyse a été faite, fond également à 172°-175°.

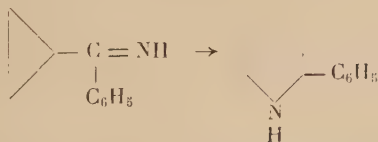
D'après Wilson, le formyl-cyclopropane provient d'un réarrangement du dihydro 2-3 furanne, ce qu'il a prouvé en passant de l'un à l'autre :



D'ailleurs Claisen (<sup>15</sup>) a signalé en 1896 que quelques éthers vinyliques se réarrangent en produits carbonylés. Par exemple, il a converti par chauffage l' $\alpha$ -méthoxystyrène en propiophénone :



Enfin, nous pouvons citer le travail de Cloke et Murray (<sup>16</sup>), en série hétérocyclique, qui ont obtenu un dérivé de la pyrroline par un réarrangement semblable :

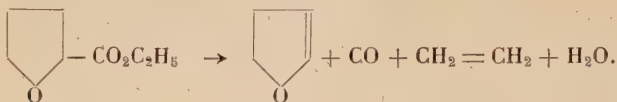


Contrairement à ce que nous attendions, le tétrahydrofuroate d'éthyle

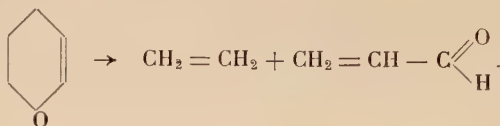
(<sup>15</sup>) CLAISEN, *Ber. Chem. Gesells.*, 1896, **29**, 2931.

(<sup>16</sup>) CLOKE et MURRAY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 126.

ne se déshydrate donc pas, dans ces conditions, en produit diénique. L'analyse des gaz nous permet de formuler la réaction :



*Remarque.* — Le réarrangement signalé par C. L. Wilson a une importance historique. En effet, le dihydro-2-3 furanne a des propriétés chimiques tout à fait semblables à celles du dihydro-2-3 pyranne. Or cet auteur, en voulant vérifier si le dihydropyranne se réarrange en cyclobutane carboxaldéhyde, a obtenu de l'éthylène et de l'acroléine, ce qui peut s'expliquer par une réaction inverse de la synthèse de Diels-Alder :



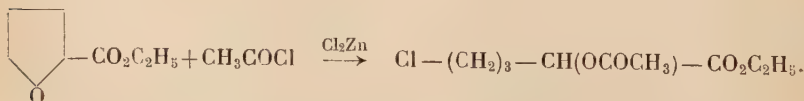
Inversement, des chercheurs ont fait récemment la synthèse de produits dihydropyranniques en condensant des produits carbonylés  $\alpha$ -éthyléniques avec des produits éthyléniques,

C. — **Synthèse de l'acide amino-6 caproïque à partir du tétrahydrofuroate d'éthyle.** — De nombreux produits tétrahydrofuranniques ou pyranniques sont ouverts par l'acide bromhydrique en solution aqueuse ou acétique pour donner respectivement des dibromures-1-4 ou 1-5.

R. Paul et C. L. Wilson ont constaté que l'acide tétrahydrofuroïque (et ses esters) ne peut donner dans ces conditions l'acide dibromo-2-5 valériannique avec de bons rendements, car l'acide bromo-5 hydroxy-2 valériannique intermédiaire se décompose.

Nous avons alors repris un travail de R. Paul <sup>(17)</sup> qui a fait la synthèse du dichloro-2-5 valérianate de méthyle à partir du tétrahydrofuroate d'éthyle.

En effet, le tétrahydrofuroate d'éthyle est ouvert par le chlorure d'acétyle en présence de chlorure de zinc avec des rendements de 87-93 p. 100 :



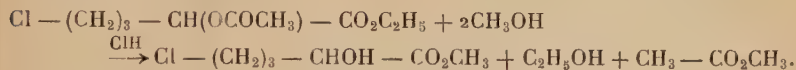
(17) R. PAUL, *Comptes Rendus*, 1941, **212**, 398.



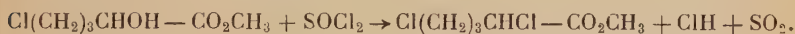
Contrairement à d'autres produits tétrahydrofuranniques, l'ouverture du cycle se fait sélectivement : on n'obtient qu'un produit dont l'atome de chlore est en  $\omega$  du carboxyle. Le groupement carboxyle en  $\alpha$  de l'oxygène hétérocyclique a donc une influence indéniable puisque l'acide tétrahydrofuroïque réagit d'une manière nettement différente des carbures ou des alcools tétrahydrofuranniques.

L'acétoxy-2 chloro-5 valérianate d'éthyle est un liquide incolore bouillant à  $140^\circ$  sous 12 mm.

Par méthanolyse, l'alcool est libéré et l'ester éthylique est transformé en ester méthylique :



Cet alcool est instable et perd de l'acide chlorhydrique par distillation. C'est pourquoi le produit brut est traité par le chlorure de thionyle en présence de pyridine :



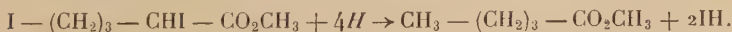
Le dichloro-2-5 valérianate de méthyle est obtenu avec un rendement de 70-81 p. 100 à partir de la chloracétine. C'est un liquide incolore bouillant à  $116^\circ$  sous 12 mm. Il a été caractérisé par sa transformation en amide.

R. Paul considère l'acide dichloro-2-5 valérianique et ses esters, en particulier, comme un bon point de départ pour la synthèse de la proline et de l'ornithine.

En 1955, Stanley F. Birch et ses collaborateurs <sup>(18)</sup> ont transformé ce dichlorure en diiodure et, par action du malonate d'éthyle, ont obtenu finalement l'acide cyclopentane-dicarboxylique trans.

Pour notre part, nous avons essayé d'éliminer les deux atomes de chlore, pour obtenir un dérivé du cyclobutane, par différents moyens : le zinc dans l'alcool bouillant, le lithium dans l'éther et le magnésium dans le tétrahydrofuranne sont sans action. Le sodium dans le benzène ou le toluène donne lieu à des réactions complexes.

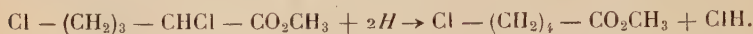
Le passage du dichlorure au diiodure se fait très facilement par action de l'iodure de sodium dans l'acétone et ce diiodure est nettement plus réactif : malheureusement, en milieu acétonique ou alcoolique, il n'est pas cyclisé par le zinc, mais simplement réduit :



Nous avons en effet obtenu un liquide incolore distillant à  $127^\circ$ - $130^\circ$  sous la pression ordinaire qui a été identifié par passage à l'anilide et à la *p*.toluidide de l'acide valérianique. En effet, suivant la méthode de

(18) STANLEY F. BIRCH et coll., *J. Org. Chem.*, 1955, 20, 1181.

Douglas V. N. Hardy <sup>(19)</sup>, les esters réagissent sur les magnésiens de l'aniline et de la *p.* toluidine pour donner l'anilide et la toluidide de l'acide correspondant. L'action du zinc et de l'acide acétique est plus intéressante car la réduction des atomes de chlore est sélective : seul l'atome de chlore en  $\alpha$  du carboxyle réagit :



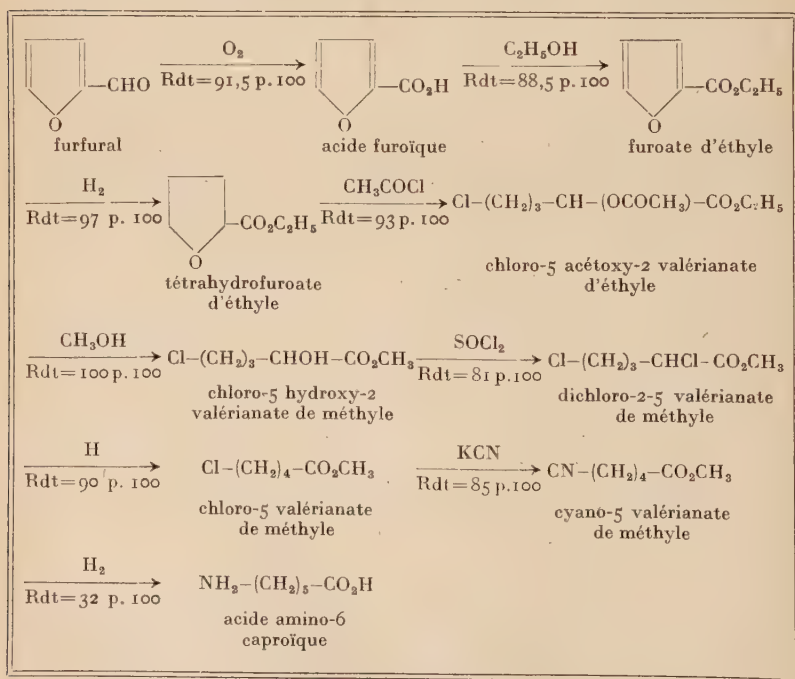
Le chloro-5 valérianate de méthyle bouillant à 92° sous 16 mm est obtenu avec un rendement de 90 p. 100. Il a été identifié par passage à l'amide et à l'anilide.

Ce dérivé chloré conduit au nitrile correspondant par action du cyanure de potassium en milieu hydroalcoolique avec un rendement de 85 p. 100 :



TABLEAU I

*Synthèse de l'acide amino-6 caproïque  
à partir du furfural en passant par l'acide furoïque.*



<sup>(19)</sup> DOUGLAS V. N. HARDY, *J. Chem. Soc.*, 1936, 398.

Le cyano-5 valérienate de méthyle est un liquide incolore bouillant à 119°-120° sous 9 mm.

Ce nitrile-ester est saponifié par la potasse en un diacide qui été identifié avec l'acide adipique (indice d'acide et point de fusion du mélange) :



Enfin, par hydrogénation sous pression en présence de nickel de Raney et d'ammoniac, le cyano-5 valérienate de méthyle conduit à l'acide amino-6 caproïque, comme nous le montrerons dans le chapitre suivant :



Nous pouvons donc conclure que cette synthèse de l'acide aminé peut se faire avec de bons rendements mais, comme le montre le tableau I, les étapes sont nombreuses.

**D. — Action des cyanures sur le chloro-5 acétoxy-2 valérienate d'éthyle.** — Comme dernière étude sur le tétrahydrofuroate d'éthyle, nous avons fait agir différents cyanures sur le produit d'ouverture du tétrahydrofuroate d'éthyle par le chlorure d'acétyle.

Ce dérivé chloré a une nette tendance à se cycliser pour redonner le tétrahydrofuroate d'éthyle ; pour faire la synthèse du nitrile correspondant, il ne faut donc pas utiliser les cyanures alcalins en milieu hydro-alcoolique.

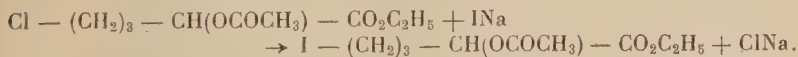
Nous avons effectué de nombreux essais en faisant varier la nature du solvant et en utilisant divers cyanures :

— avec le cyanure de potassium (seul ou en présence d'iodure de potassium) dans l'éthylène glycol, on obtient surtout du tétrahydrofuroate d'éthyle et un peu de nitrile ;

— avec le mélange cyanure de cuivre-cyanure de potassium dans le glycol, ou bien avec le cyanure de potassium dans l'acétone, on obtient un peu de tétrahydrofuroate et on récupère le produit de départ ;

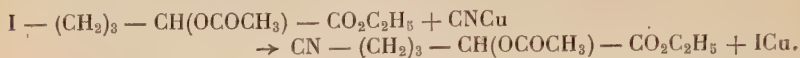
— les cyanures de cuivre et d'argent sans solvant sont sans action.

Le dérivé chloré se montrant peu actif, nous avons fait le dérivé iodé par action de l'iodure de sodium dans l'acétone :

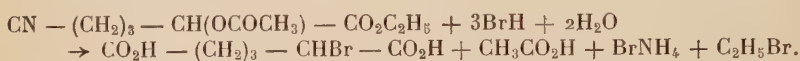


Ce dérivé iodé, peu stable, se décomposant à la distillation, nous avons opéré avec le produit brut. La seule méthode qui nous ait permis

d'obtenir le nitrile (avec un rendement de 63 p. 100) consiste à faire agir le cyanure de cuivre sans solvant sur le dérivé iodé :



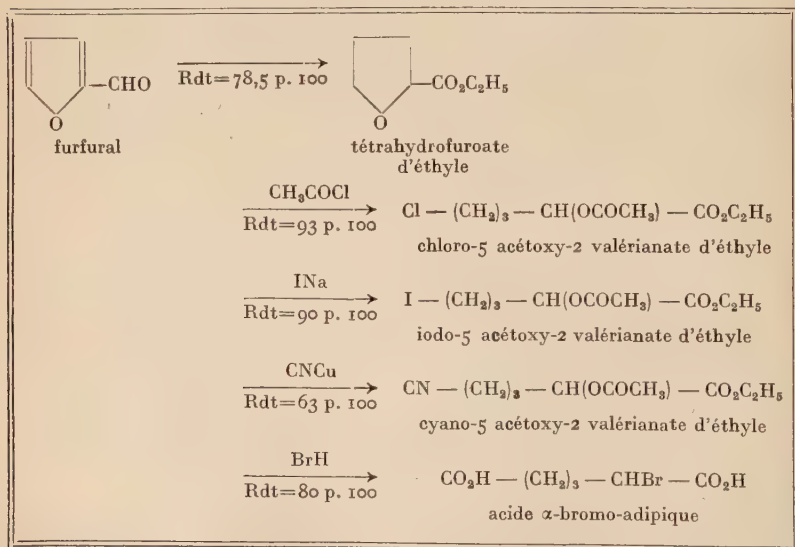
Le cyano-5 acétoxy-2 valérianate d'éthyle est un liquide incolore bouillant à 128°-131° sous 2 mm. L'acide bromhydrique concentré hydrolyse ce nitrile-ester en un diacide bromé fondant à 126° qui a été identifié par son indice d'acide et son analyse comme étant l'acide  $\alpha$ -bromo-adipique :



En conclusion, l'atome de chlore ou d'iode du chloro-5 ou de l'iodo-5 acétoxy-2 valérianate d'éthyle est peu réactif et la préparation du nitrile correspondant s'effectue difficilement. Par hydrolyse de ce nitrile, on

TABLEAU II

*Synthèse de l'acide  $\alpha$ -bromoadipique à partir du furfural.*



obtient l'acide  $\alpha$ -bromoadipique qui est certainement plus facile à obtenir à partir du furfural en passant par le tétrahydrofuranne puis par l'acide adipique.

## Partie expérimentale.

**Préparation de l'acide furoïque**,  $C_5H_4O_3$ . — 1) D'APRÈS LE BREVET AMÉRICAIN 2 407 066. — *Préparation du catalyseur* (exemple 5). — 50 g de sulfate de cuivre, 0,5 g de nitrate d'argent et 5 g de nitrate de cérium sont dissous dans 1 500 cm<sup>3</sup> d'eau chaude qu'on porte à ébullition. On ajoute à la solution bouillante 19 g de soude dans 500 cm<sup>3</sup> d'eau. On lave le précipité en agitant et décantant avec deux fois 1 litre d'eau bouillante.

L'appareil utilisé est un tricol de 3 litres dont deux tubulures comportent un tube à dispersion de gaz (porosité 3) par lequel on fait arriver l'air ou l'oxygène. Par la tubulure centrale, on a fait passer un agitateur mécanique, une ampoule à brome et un tube à dégagement surmonté d'un réfrigérant à reflux.

Le catalyseur est versé dans le tricol et mis en suspension dans 1 litre d'eau contenant 4,1 g de soude. La suspension est agitée vigoureusement et le tricol est chauffé au bain-marie à 55°. A ce moment, on fait barboter l'air ou l'oxygène. Par l'ampoule à brome, on verse 9,6 g de furfural en 2 heures. Lorsque l'addition est terminée, on ajoute 4,1 g de soude et reverse 9,6 g de furfural en 2 heures et ainsi de suite.

Après filtration, on acidifie le filtrat par l'acide sulfurique dilué (papier rouge Congo) et on concentre sous vide. Par refroidissement, l'acide furoïque cristallise. On essore et sèche.

En faisant arriver de l'air par les tubes à dispersion, les rendements ont été de 71,4 p. 100.

Lorsque l'agent oxydant est l'oxygène, les rendements ont été de 78 p. 100 mais l'oxydation a été incomplète : le test à l'acétate d'aniline montrait la présence de furfural dans les deux cas.

2) D'APRÈS ANDRISANO. — *Préparation du catalyseur*. — 51 g de nitrate d'argent sont versés dans 1,5 litre d'eau portée à ébullition.

On précipite par 12 g de soude dans 200 cm<sup>3</sup> d'eau et, après décantation, on lave 3 fois avec 2 litres d'eau.

L'appareil utilisé est le même que dans l'exemple précédent mais le réfrigérant à reflux est inutile puisqu'on opère à température ordinaire. Le catalyseur est suspendu dans 1,5 litre d'eau contenant 6 g de soude. La suspension est agitée vigoureusement par l'agitateur mécanique et l'oxygène arrive par les tubes à dispersion. Le furfural contenu dans l'ampoule à brome tombe goutte à goutte : 14,4 g sont versés en 2 heures. Lorsque l'addition est terminée, on reverse 6 g de soude et 14,4 g de furfural sont ajoutés en 2 heures. Après 8 opérations, on acidifie au rouge Congo par une solution d'acide sulfurique dilué (1 : 4). Au refroidissement, l'acide cristallise. On essore et lave avec un peu



d'eau froide. Les cristaux sont séchés à l'air sur papier-filtre (107 g). Par concentration des eaux de lavage et des eaux mères, on recueille finalement 123 g d'acide furoïque ( $R_{dt} = 91,5$  p. 100).

Cet acide légèrement jaune peut être recristallisé dans le tétrachlorure de carbone pour donner des cristaux blancs ( $F = 129^{\circ}\text{--}130^{\circ}$ ).

**Préparation du furoate d'éthyle**,  $C_7H_8O_3$ . — 224 g d'acide furoïque, 1 litre d'alcool absolu et 30 g d'acide sulfurique concentré sont chauffés 6 heures à ébullition dans un ballon de 2 litres. On chasse l'alcool, extrait à l'éther et lave la solution éthérée à l'eau, au bicarbonate, puis à l'eau. Après distillation on recueille 247 g de furoate d'éthyle.

$R_{dt} = 88,5$  p. 100 ;  $E_{10} = 83^{\circ}$  ;  $F = 32^{\circ}\text{--}33^{\circ}$ .

**Préparation du tétrahydrofuroate d'éthyle**,  $C_7H_{12}O_3$ . — Dans une bombe à hydrogèner d'un litre, on verse 140 g de furoate d'éthyle dissous dans 140 cm<sup>3</sup> d'acétate d'éthyle et 12 g de nickel de Raney. On opère à 100° sous une pression de 100 à 140 atmosphères. L'hydrogénation est complète en 4 heures. Après avoir filtré et distillé, on recueille 136,5 g de tétrahydrofuroate d'éthyle.

$R_{dt} = 97$  p. 100 ;  $E_{12} = 81^{\circ}$  ;  $n_D^{15} = 1,439$ .

**Réaction de Friedel-Crafts sur le tétrahydrofuroate d'éthyle**. — Dans un tricol d'un litre comprenant un agitateur mécanique et un réfrigérant à reflux, on verse 500 g d'anisole distillé et 72 g de tétrahydrofuroate d'éthyle. La température est maintenue entre 60° et 70° et on ajoute 140 g de chlorure d'aluminium sublimé en trois quarts d'heure. On chauffe 12 heures à 65° et, après avoir ajouté 20 g de chlorure d'aluminium, on maintient la température pendant 10 heures aux environs de 80°. Le mélange chaud est versé dans 1 litre d'acide sulfurique à 10 p. 100 contenant 500 g de glace pilée et on laisse reposer une nuit l'hydrolysât brun. Puis on ajoute un demi-litre d'éther pour faciliter la séparation ; on décante, extrait les eaux à l'éther, lave la solution éthérée à l'eau puis avec une solution de carbonate de sodium à 10 p. 100. On sèche sur sulfate de sodium et chasse l'éther et l'anisole en excès. En laissant reposer le liquide, des cristaux apparaissent sous forme de paillettes brillantes qui sont essorées et recristallisées dans le tétrachlorure de carbone ( $F = 198^{\circ}\text{--}200^{\circ}$ ) : on recueille ainsi 2,5 g de cristaux purs.

En distillant le liquide débarrassé des paillettes, on recueille une fraction bouillant à 90° environ sous 20 mm et une fraction bouillant à 100°-120° sous 20 mm.

Le résidu, distillé sous 0,01 mm, ne passe pas à point fixe mais cris-

tallise à la température ordinaire. Les cristaux sont débarrassés du liquide les accompagnant par absorption de ce liquide sur plaque poreuse et les cristaux sont recristallisés dans le méthanol et l'eau ( $F = 54^{\circ}$ ).

1) La fraction  $E_{20} = 90^{\circ}$  cristallise dans un mélange glace-sel et possède une forte odeur de phénol. Avec le chlorure ferrique, on obtient une coloration violette et enfin l'acide chloracétique réagit en présence de soude pour donner l'acide phénoxyacétique ( $F = 97^{\circ}$ ). Cette fraction qui est la plus importante (26,5 g) est donc le phénol.

2) La fraction  $E_{20} = 100^{\circ}-120^{\circ}$  est lavée à la soude N et redistillée.  $E_{11} = 80^{\circ}$ ;  $n_D^{45} = 1,442$ . Il s'agit donc du tétrahydrofuroate qui n'a pas réagi (9 g).

3) *Analyse des paillettes fondant à  $198^{\circ}-200^{\circ}$*  : Pour  $C_{30}H_{26}O_3$  calc. p. 100 : C, 82,92; H, 6,03;  $OCH_3$  : 7,14. — Tr. : C, 82,49; H, 6,29;  $OCH_3$  : 7,14.

4) *Analyse des paillettes fondant à  $54^{\circ}$*  : Pour  $C_{13}H_{18}O$  calc. p. 100 : C, 82,06; H, 9,54. — Tr. : C, 82,07; H, 9,72; C, 81,75; H, 9,53.

**Préparation du dihydro-2-3 furanne**,  $C_4H_6O$ . — 37 g de tétrahydrofuroate d'éthyle contenus dans une ampoule à brome tombent goutte à goutte en 2 heures dans un ballon de 100 cm<sup>3</sup> chauffé à  $200^{\circ}$  environ. Les vapeurs sortant du ballon sont entraînées par un courant de gaz carbonique vers un tube à catalyse en pyrex de 70 cm de long et 2 cm de diamètre. Ce tube, qui est maintenu à une température de  $350^{\circ}$ , contient de la pierre ponce et du phosphate d'aluminium. Les vapeurs sortant du tube sont condensées par un réfrigérant et les produits plus volatils sont recueillis dans deux pièges à acétone-carboglâce. Les gaz sortant de l'appareil passent dans deux flacons laveurs contenant de la soude, puis dans un débit-mètre et enfin dans un Deville.

4 g d'ester inchangé ont été condensés et on récupère 4,5 g de produits volatils dans les pièges.

Le volume des gaz dégagés est égal à 3,55 litres.

L'analyse de ces gaz a été effectuée à l'aide d'un appareil d'Orsat :

Gaz carbonique . . . . .	4,5 p. 100
Ethylénique . . . . .	41,5 »
Oxygène . . . . .	3 »
(D'où) azote . . . . .	12 »
Oxyde de carbone . . . . .	35 »
	<hr/>
	96,0 p. 100

Les produits volatils, séchés sur carbonate de potassium, sont séparés en 2 fractions :

1)  $E_{760} = 54^{\circ}-55^{\circ}$  ; 4 g : dihydro-2-3 furanne ;  $n_D^{45} = 1,422$  ; Rdt = 22 p. 100.

2)  $E_{760} = 98^{\circ}.99^{\circ}$ ; 0,5 g : cyclopropane-carboxaldéhyde; dinitro-2,4 phénylhydrazone :  $F = 172^{\circ}.175^{\circ}$  (acétate d'éthyle).

*Anal.* : Pour  $C_{10}H_{10}O_4N_4$  calc. p. 100 : N, 22,39. — *Tr.* : N, 22,24.

**Action du chlorure d'acétyle sur le tétrahydrofuroate d'éthyle : préparation du chloro-5 acétoxy-2 valérianate d'éthyle**,  $C_9H_{15}O_4Cl$ . — Dans un ballon de 500 cm<sup>3</sup> muni d'un bon réfrigérant ascendant, on introduit 72 g de tétrahydrofuroate d'éthyle, 51 g de chlorure d'acétyle fraîchement distillé sur diméthylaniline et 0,1 g de chlorure de zinc fraîchement fondu. On chauffe à douce ébullition pendant 4 heures : la solution se colore en brun foncé. Après avoir chassé le chlorure d'acétyle en excès, on rectifie sous vide.

On recueille 103 g de chloro-5 acétoxy-2 valérianate d'éthyle.

Rdt = 93 p. 100;  $E_{12} = 140^{\circ}$ ;  $n_D^{45} = 1,4435$ .

**Méthanolyse du chloro-5 acétoxy-2 valérianate d'éthyle : préparation du chloro-5 hydroxy-2 valérianate de méthyle**,  $C_6H_{11}O_3Cl$ . — 97 g de chloracétine sont chauffés à ébullition avec 112 g de méthanol contenant 1,5 p. 100 d'acide chlorhydrique dans un ballon de 500 cm<sup>3</sup> surmonté d'une longue colonne munie d'un déflegmateur. Le chauffage est réglé de telle façon que le thermomètre du déflegmateur indique une température inférieure à 55°. Dans ces conditions, on recueille en 4 heures 36 g d'acétate de méthyle (quantité théorique = 32 g). Le solvant est évaporé à la trompe à eau. On opère avec le produit brut.

**Préparation du dichloro-2-5 valérianate de méthyle**,  $C_6H_{10}O_2Cl_2$ . — Dans un tricol de 500 cm<sup>3</sup> muni d'une ampoule à brome, d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant ascendant, on verse 77 g de chloro-5 hydroxy-2 valérianate de méthyle et 60 g de pyridine sèche. La solution étant agitée et refroidie par un bain de glace, 50 g de chlorure de thionyle tombent goutte à goutte. Quand la moitié du chlorure de thionyle est versée, tout se prend en masse mais cette masse se redissout progressivement. Quand tout le chlorure est ajouté, on chauffe le tricol aux environs de 100° jusqu'à ce que le dégagement de gaz sulfureux par le réfrigérant cesse. On reprend par l'eau et extrait à l'éther. La solution étherée est lavée à l'eau puis avec une solution de bicarbonate de sodium et enfin séchée sur sulfate de sodium. On chasse l'éther et distille sous vide. On recueille 69 g de dichloro-2-5 valérianate de méthyle.

Rdt = 81 p. 100;  $E_{12} = 116^{\circ}$ ;  $n_D^{45} = 1,4595$ .

*Identification.* — On verse dans un tube à essais 1 g de dichlorure et 12,5 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque concentrée. On agite à température ordinaire pen-

dant 2 heures et laisse cristalliser à la glacière. On essore et cristallise dans l'eau. La dichloro-2-5 valéramide cristallise en lamelles soyeuses.  $F = 65^{\circ}$ .

**Préparation du diiodo-2-5 valérianate de méthyle**,  $C_6H_{10}O_2I_2$ . — Dans un ballon de 500 cm<sup>3</sup> muni d'un réfrigérant ascendant et d'un agitateur mécanique, on dissout 35 g d'iodure de sodium dans 230 cm<sup>3</sup> d'acétone. On verse 18,5 g de dichlorure et chauffe 2 heures à ébullition. On chasse les deux tiers de l'acétone et reprend par l'eau pour dissoudre le chlorure de sodium formé. On sépare la couche inférieure colorée et extrait la solution aqueuse à l'éther. On rassemble la solution étherée et la couche colorée pour les agiter avec un peu de mercure : la solution se décolore. On filtre, sèche sur sulfate de sodium et chasse l'éther. On utilise le diiodure brut.

**Action du zinc sur le diiodo-2-5 valérianate de méthyle**. — Dans un tricol de 250 cm<sup>3</sup> muni d'une ampoule à brome, d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant ascendant, on verse 50 cm<sup>3</sup> d'alcool absolu et 20 g de zinc en poudre. Le diiodure obtenu dans la manipulation précédente est versé goutte à goutte en 2 heures dans l'alcool bouillant doucement. On chasse l'alcool, reprend par l'eau et filtre sur Büchner. Le filtrat est extrait à l'éther de pétrole et séché sur chlorure de calcium. On chasse le solvant et distille. On obtient 8 g de valérianate de méthyle.

Rdt = 69 p. 100 ;  $E_{760} = 127^{\circ}$ -130°.

**Identification**. — On verse 5 g de bromure d'éthyle sur 1 g de magnésium recouvert de 30 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre. Puis on verse goutte à goutte 4 g d'aniline distillée et 1 g d'ester à identifier. On fait bouillir 10 minutes et ajoute de l'acide chlorhydrique dilué. On extrait à l'éther, sèche sur sulfate de sodium et chasse l'éther. On obtient ainsi de la valéranilide qu'il faut recristalliser. En opérant avec la *p*.toluidine, on obtient la *p*.toluidide correspondante.

Valéranilide :  $F = 63^{\circ}$  (méthanol et eau).

*p*.toluidide :  $F = 70^{\circ}$  (éther de pétrole).

**Préparation du chloro-5 valérianate de méthyle**,  $C_6H_{11}O_2Cl$ . — Dans un tricol de 250 cm<sup>3</sup> muni d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant à reflux, on verse 18,5 g de dichlorure, 15 cm<sup>3</sup> d'eau et 50 cm<sup>3</sup> d'acide acétique. On chauffe 2 heures à ébullition tout en ajoutant 15 g de zinc en poudre par petites portions. L'acétate de zinc précipite. On reprend par un peu d'eau et filtre sur Büchner. Le filtrat est extrait à l'éther et la solution étherée est lavée par une solution de bicarbonate puis par l'eau. On sèche et distille. On recueille 13,5 g de chloro-5 valérianate de méthyle.

Rdt = 90 p. 100 ;  $E_{16} = 92^{\circ}$  ;  $n_D^{45} = 1,4365$ .

*Identification.* — L'ammoniaque concentrée réagit sur l'ester pour donner la chloro-5 valéramide.  $F = 72^{\circ}$  (benzène).

Par réaction du magnésien de l'aniline, on obtient la chloro-5 valérani-  
lide.  $F = 107^{\circ}$  (éther de pétrole).

**Préparation du cyano-5 valérianate de méthyle**,  $C_7H_{11}O_2N$ . — On verse 10,5 g de chloro-5 valérianate de méthyle, 6,5 g de cyanure de potassium et 50 cm<sup>3</sup> d'alcool éthylique à 80 p. 100 dans un ballon de 250 cm<sup>3</sup> muni d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant ascendant. On chauffe à ébullition pendant 15 heures en agitant vigoureusement. On chasse l'alcool, reprend par l'eau et extrait à l'éther. Après traitement habituel, on recueille 8,5 g de cyano-5 valérianate de méthyle.

Rdt = 85 p. 100;  $E_9 = 119^{\circ}$ - $120^{\circ}$ ;  $n_D^{45} = 1,4315$ .

*Identification.* — Par saponification, on obtient l'acide adipique.  $F = 152^{\circ}$  (éther + éther de pétrole). Le point de fusion du mélange n'est pas abaissé.

Indice d'acide : Calc. : 767. — Tr. : 728.

**Préparation de l'iodo-5 acétoxy-2 valérianate d'éthyle**,  $C_9H_{15}O_4I$ . — Dans un ballon muni d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant ascendant, on chauffe à ébullition pendant 3 heures le chloro-5 acétoxy-2 valérianate d'éthyle avec une solution à 15 p. 100 d'iodure de sodium dans l'acétone. On chasse le solvant aux deux tiers, on reprend par l'eau et extrait à l'éther. On agite la solution éthérée avec un peu de mercure pour la décolorer, on filtre et sèche sur sulfate de soude. On chasse l'éther.

On peut distiller l'iodure sous vide pour le séparer du chlorure mais ce produit étant peu stable, il est préférable d'opérer avec le produit brut.

$E_5 = 135^{\circ}$ ;  $n_D^{46} = 1,485$ .

**Préparation du cyano-5 acétoxy-2 valérianate d'éthyle**,  $C_{10}H_{15}O_4N$ . — Dans un ballon à distiller de 100 cm<sup>3</sup>, on verse 14 g d'iodo-5 acétoxy-2 valérianate d'éthyle brut et 8 g de cyanure de cuivre sec. On chauffe à flamme nue jusqu'à ce que la réaction ait lieu ( $200^{\circ}$  environ) et on maintient la température pendant 1 heure en évitant de distiller les produits formés. On laisse refroidir et on distille à la trompe à eau sans essayer de fractionner; on recueille un liquide jaune possédant une odeur fétide due certainement à l'iodure de cyanogène que nous avons isolé, sous forme de longues aiguilles incolores, dans une manipulation. Le liquide est lavé à l'eau et extrait au benzène. La solution benzénique est lavée à la soude N, puis à l'eau. On sèche sur sulfate de sodium et distille :



1)  $E_s = 60^{\circ}-80^{\circ}$ . Ce corps ne contient pas d'iode, pas de chlore ni d'azote;  $n_D^{20} = 1,440$ ;  $p = 1$  g. Il s'agit du tétrahydrofuroate d'éthyle.

2)  $E_4 = 125^{\circ}-150^{\circ}$ . Liquide légèrement jaune contenant de l'azote. C'est le cyano-5 acétoxy-2 valérienate d'éthyle.  $p = 6$  g;  $n_D^{20} = 1,470$ . Rdt = 63 p. 100.

En redistillant ce nitrile, on obtient un liquide incolore:  $E_2 = 128^{\circ}-131^{\circ}$ .

*Identification.* — Dans un Erlenmeyer de 150 cm<sup>3</sup> surmonté d'un réfrigérant ascendant et muni d'un agitateur magnétique, on verse 6 g de nitrile et 40 cm<sup>3</sup> d'acide bromhydrique à 62 p. 100. On chauffe à ébullition 3 heures. Au refroidissement, des cristaux de bromure d'ammonium apparaissent. On ajoute de l'eau pour tout dissoudre et extrait à l'éther. On décolore la solution étherée par un courant d'anhydride sulfureux, on lave à l'eau et sèche sur sulfate de sodium. L'éther chassé laisse des cristaux d'acide bromé contenant de l'acide acétique qu'on élimine en tirant sous vide un dessiccateur contenant de la soude. Les cristaux recueillis sont légèrement jaunes et difficiles à purifier par recristallisation. L'alcool recommandé par certains auteurs est trop bon solvant.

Nous avons obtenu 5 g de cristaux incolores en les extrayant en continu par l'éther de pétrole contenant 2 p. 100 d'alcool absolu.

Rdt = 80 p. 100;  $F = 126^{\circ}$ ; indice d'acide: Calc. 498; tr. 494.

*Anal.*: Pour  $C_6H_9O_4Br$  calc. p. 100: C, 32,02; H, 4,03; Br, 35,51. — Tr.: C, 31,97; H, 4,03; Br, 35,23.

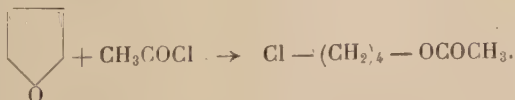
## II. — Synthèse à partir du tétrahydrofuranne.

**Préparation de l'acide amino-6 caproïque.** — Après avoir fait la synthèse de l'acide amino-7 heptanoïque à partir du tétrahydropyranne, nous avons appliqué notre méthode au tétrahydrofuranne.

Nous allons donc donner brièvement les différentes étapes de la synthèse de l'acide amino-6 caproïque puisque la méthode utilisée est donnée en détail dans le chapitre suivant.

Le point de départ est le tétrahydrofuranne obtenu avec d'excellents rendements par décarbonylation du furfural puis hydrogénation sous pression du furanne.

**Préparation du chloro-4 acétoxy-1 butane.** — L'ouverture du tétrahydrofuranne par le chlorure d'acétyle en présence de chlorure de zinc se fait avec des rendements de 90 à 95 p. 100:



Le chloro-4 acétoxy-1 butane est un liquide à odeur fruitée bouillant à  $86^{\circ}-88^{\circ}$  sous 15 mm.

**Préparation du cyano-4 acétoxy-1 butane.** — Les agents alcalins ont tendance à cycliser le chloro-4 acétoxy-1 butane pour redonner le tétrahydrofurane, ce qui est normal car une préparation générale des époxydes consiste à faire agir les bases sur les chlorhydrines ou les chloracétines.

Les différents chercheurs qui ont travaillé sur le chloro-4 butanol-1 <sup>(20)</sup> ou sur son acétate <sup>(21)</sup> ont constaté la difficulté à obtenir les nitriles correspondants : cette difficulté est due principalement à leur tendance à se cycliser et également à la faible mobilité de l'atome de chlore.

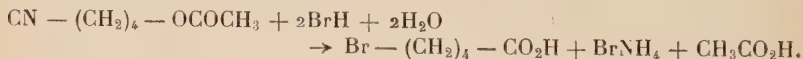
Cornel Crisan <sup>(22)</sup> a tourné la difficulté en bloquant la fonction alcool du chloro-4 butanol-1 par le dihydropyranne et, après avoir essayé divers cyanures dans différents solvants, il a obtenu le nitrile avec 33 p. 100 de rendement dans les meilleures conditions.

Pour préparer le cyano-4 acétoxy-1 butane à partir du dérivé chloré, nous avons pensé qu'il fallait utiliser un solvant qui n'hydrolyse pas le cyanure de sodium et qui ait un point d'ébullition assez élevé pour que la réaction se fasse. Nous avons utilisé la méthyléthylcétone et nous avons obtenu le nitrile avec un rendement de 60 p. 100 :



Le cyano-4 acétoxy-1 butane est un liquide bouillant à 133° sous 15 mm.

**Préparation de l'acide bromo-5 valérianique.** — L'acide bromhydrique concentré hydrolyse le cyano-4 acétoxy-1 butane avec un rendement de 80 p. 100. La fonction nitrile est hydrolysée en acide et l'acétate est transformé en bromure :



L'acide bromo-5 valérianique bouillant à 125°-131° sous 6 mm cristallise à la température ordinaire.

Cet acide a été identifié par son anilide.

Les nitriles sont souvent difficiles à séparer par distillation des chlorures ou bromures correspondants et le cyano-4 acétoxy-1 butane que nous avons utilisé contenait toujours une petite quantité de chloro-4 acétoxy-1 butane. Plutôt que de redistiller le nitrile soigneusement, nous avons préféré hydrolyser le nitrile tel quel. Dans ce cas, la petite quantité de chloro-4 acétoxy-1 butane a été transformée par l'acide bromhydrique en chloro-bromure très facile à séparer de l'acide bromé :



<sup>(20)</sup> C. C. PRICE et coll., *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 2987.

<sup>(21)</sup> E. SZARVASI, *Bull. Soc. Chim.*, 1949 [5], **46**, 674 et 1950 [5] ; **47**, 463.

<sup>(22)</sup> C. CRISAN, *Ann. Chim.*, 1956 [13], **1**, 436.

**Préparation du bromo-5 valérianate d'éthyle.** — Par estérification de l'acide bromo-5 valérianique, on obtient avec 89 p. 100 de rendement le bromo-5 valérianate d'éthyle :



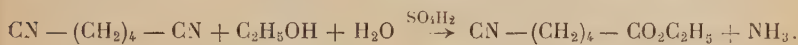
Cet ester est un liquide incolore bouillant à 108°-109° sous 10 mm.

**Préparation du cyano-5 valérianate d'éthyle.** — Le bromo-5 valérianate d'éthyle réagit sur le cyanure de sodium dans la méthyléthylcétone avec un rendement de 90 p. 100 :



Le cyano-5 valérianate d'éthyle est un liquide incolore bouillant à 135° sous 15 mm. Il faut une bonne colonne à distiller pour séparer le nitrile du dérivé bromé qui risque d'empoisonner le nickel de Raney dans l'hydrogénation du nitrile. Ce nitrile a été identifié par son hydrolyse en acide adipique.

Un brevet japonais (23) revendique la préparation du cyano-5 valérianate d'éthyle par estérification partielle du dinitrile adipique :



Le rendement indiqué étant de 78 p. 100 et le dinitrile adipique se faisant facilement à partir du tétrahydrofuranne, cette méthode est plus rapide et certainement préférable à la nôtre.

**Préparation de l'acide amino-6 caproïque.** — Le passage du cyano-5 valérianate d'éthyle à l'acide amino-6 caproïque est assez délicat; Reppe (24) a hydrogéné ce nitrile-ester sous pression en présence de cobalt de Raney et d'ammoniac : il a obtenu, parmi d'autres produits, l'ε-caprolactame mais le rendement n'est pas indiqué.

Yoshikazu Hachihama et ses collaborateurs (25) ont préparé le cyano-5 valérianate d'éthyle à partir du furfural par une autre voie et l'ont hydrogéné en amino-6 caproate d'éthyle mais dans ce cas encore, les rendements ne sont pas indiqués.

Nous avons hydrogéné le nitrile-ester en présence de nickel de Raney sous une pression de 130 kg d'hydrogène avec de l'alcool saturé d'ammoniac. Nous avons obtenu un mélange qui a été traité par de l'acide chlorhydrique concentré et passé sur une colonne échangeuse d'ions; nous avons recueilli, après trois cristallisations fractionnées, l'acide amino-6 caproïque avec un rendement de 32 p. 100.

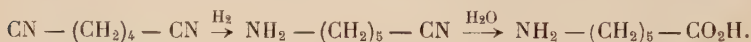
(23) Brevet japonais 6 026 du 21 novembre 1953; *Chem. Abstr.*, 1954; **48**, 11484.

(24) W. REPPE et coll., *Liebigs Ann.*, 1955, **596**, 92.

(25) YOSHIKAZU HACHIHAMA et coll., *Technol. Depts. Osaka University*, 1952, **2**, 271; *Chem. Abstr.*, 1954, **48**, 5087.

L'hydrogénation du nitrile-ester est donc la partie délicate de notre synthèse et le rendement global en acide aminé à partir du tétrahydrofuranne est bien inférieur à celui que nous avons obtenu à partir du dihydropyranne comme nous le verrons plus loin.

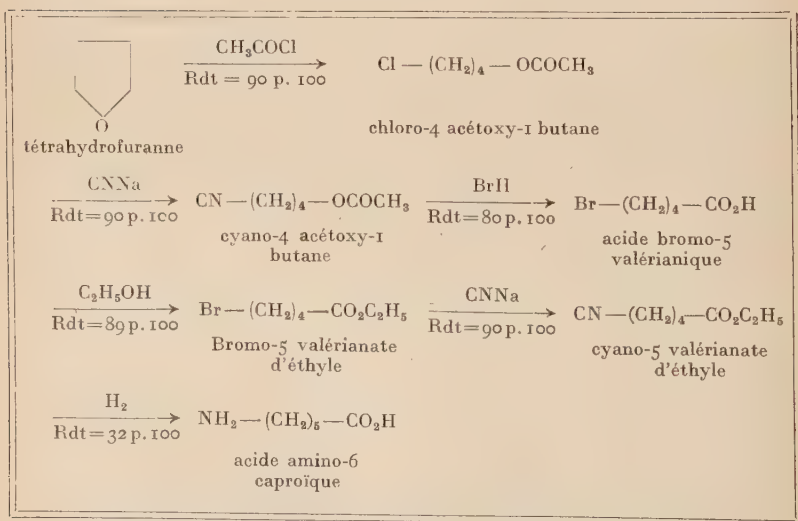
Il semble que la meilleure préparation de l'acide amino-6 caproïque à partir du tétrahydrofuranne consisterait à passer par le dinitrile adipique. En effet de nombreux brevets existent sur l'hydrogénation partielle du dinitrile adipique en amino-6 capronitrile dont l'hydrolyse conduit à l'acide aminé :



Les rendements sont parfois très intéressants mais l'hydrogénation est effectuée sous des pressions très élevées (300 kg) ou bien en présence de catalyseurs tels que l'hydrure de titane.

TABLEAU III

*Synthèse de l'acide amino-6 caproïque  
à partir du tétrahydrofuranne.*



### Partie expérimentale.

**Préparation du chloro-4 acétoxy-1 butane**,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}$ . — Dans un ballon d'un litre surmonté d'un réfrigérant à reflux, on verse 100 g de tétrahydrofuranne fraîchement distillé sur sodium, 130 g de chlorure

d'acétyle fraîchement distillé sur diméthylaniline et quelques grains de chlorure de zinc fondu. On chauffe à douce ébullition jusqu'à ce que la température du liquide soit constante (environ 106°). On chasse le chlorure d'acétyle en excès et distille sous vide. On recueille 187 g de chloro-4 acétoxy-1 butane.

Rdt = 90 p. 100;  $E_{15} = 86^{\circ}$ -88°;  $n_D^{22} = 1,433$ ;  $d_4^{22} = 1,081$ . R. M. : calculée : 36,43; trouvée : 36,17.

**Préparation du cyano-4 acétoxy-1 butane**,  $C_7H_{11}O_2N$ . — Dans un ballon d'un litre muni d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant, on verse 75,5 g de chloro-4 acétoxy-1 butane, 30 g de cyanure de sodium, 4 g d'iodure de sodium, 400 cm<sup>3</sup> de méthyléthylcétone et 10 cm<sup>3</sup> d'eau. On chauffe à reflux 48 heures en agitant vigoureusement. On essore le sel précipité et chasse le solvant. On reprend par l'eau et extrait au benzène. La solution benzénique est lavée avec une solution de soude N puis à l'eau. On sèche sur sulfate de sodium et distille. 63 g de cyano-4 acétoxy-1 butane sont obtenus :

Rdt = 90 p. 100;  $E_{15} = 133^{\circ}$ .

**Préparation de l'acide bromo-5 valérianique**,  $C_6H_9O_2Br$ . — Dans un ballon de 500 cm<sup>3</sup> surmonté d'un réfrigérant, on verse 63 g de cyano-4 acétoxy-1 butane et 150 cm<sup>3</sup> d'acide bromhydrique concentré. Le mélange est chauffé à reflux 3 heures. On ajoute de l'eau pour dissoudre le bromure d'ammonium formé, on décante la couche inférieure et extrait la solution aqueuse à l'éther. La couche organique et la solution éthérée sont mélangées, décolorées à l'anhydride sulfureux et lavées à l'eau. On sèche et distille. On obtient l'acide acétique, le chloro-4 bromo-1 butane ( $E_{16} = 82^{\circ}$ -83°) et l'acide bromo-5 valérianique.

Les 65 g recueillis cristallisent à la température ordinaire.

Rdt = 80 p. 100;  $E_6 = 125^{\circ}$ -131°;  $F = 39^{\circ}$ -40° (éther de pétrole).

*Identification.* — Anilide :  $F = 98^{\circ}$  (éther).

**Préparation du bromo-5 valérianate d'éthyle**,  $C_7H_{13}O_2Br$ . — Dans un ballon de 500 cm<sup>3</sup> surmonté d'un réfrigérant, on verse 65 g d'acide bromé, 150 cm<sup>3</sup> d'alcool absolu et 3 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré. On chauffe à reflux 8 heures puis l'alcool est chassé sous vide. On reprend par l'eau, sépare la couche inférieure et extrait à l'éther. La couche organique et la solution éthérée sont réunies, lavées à l'eau et décolorées à l'anhydride sulfureux. La solution éthérée est lavée à l'eau, puis avec une solution de bicarbonate et enfin à l'eau. On sèche et distille. On recueille 66,5 g de bromo-5 valérianate d'éthyle.

Rdt = 89 p. 100;  $E_{10} = 108^{\circ}$ -109°;  $n_D^{20} = 1,474$ .



**Préparation du cyano-5 valérienate d'éthyle**,  $C_8H_{13}O_2N$ . — Dans un ballon d'un litre muni d'un réfrigérant ascendant et d'un agitateur mécanique, on verse 52 g de bromo-5 valérienate d'éthyle, 15 g de cyanure de sodium, 400 cm<sup>3</sup> de méthyléthylcétone et 10 cm<sup>3</sup> d'eau. On chauffe à reflux 48 heures en agitant vigoureusement. Le solvant est chassé et les sels précipités sont dissous par de l'eau. On extrait au benzène. Après traitement habituel, on recueille 35 g de cyano-5 valérienate d'éthyle.

Rdt = 90 p. 100 ;  $E_{15} = 135^\circ$ .

**Identification.** — Dans un Erlenmeyer de 50 cm<sup>3</sup> muni d'un réfrigérant ascendant et d'un agitateur magnétique, on verse 1,5 g de nitrile-ester et 10 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré. On chauffe à ébullition 6 heures. Au refroidissement, on dissout les cristaux de chlorure d'ammonium en ajoutant de l'eau et on extrait à l'éther. L'éther évaporé laisse des cristaux d'acide adipique que l'on recristallise dans le mélange éther-éther de pétrole.

$F = 152^\circ$ . Le point de fusion du mélange n'est pas abaissé.

**Préparation de l'acide amino 6 caproïque**,  $C_6H_{13}O_2N$ . — Dans un autoclave entièrement en acier inoxydable, on verse 31 g de cyano-5 valérienate d'éthyle, 150 cm<sup>3</sup> d'alcool éthylique saturé d'ammoniac à 0° et 15 g de nickel de Raney. On ferme l'autoclave et introduit l'hydrogène (130 atmosphères). L'autoclave est chauffé à 130° jusqu'à ce que la pression reste constante. L'ammoniac et l'hydrogène étant chassés, on ouvre l'autoclave et siphonne le produit. Après avoir rincé plusieurs fois l'autoclave avec de l'alcool, on filtre la solution alcoolique sur verre fritté n° 1 et on chasse l'alcool. Le résidu est repris par 150 cm<sup>3</sup> d'eau et 45 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré. On fait bouillir 1 heure à reflux, on filtre et on évapore à sec. Le résidu est dissous dans 1 litre d'eau permutée et la solution est passée sur une colonne d'Amberlite IR 4B selon la technique indiquée dans *Organic Syntheses* <sup>(26)</sup>. La colonne est éluée par 2 litres d'eau et la solution collectée est concentrée sous pression réduite à 10 cm<sup>3</sup>. On ajoute 30 cm<sup>3</sup> d'alcool absolu et 50 cm<sup>3</sup> d'éther. On laisse à la glacière une nuit, on essore sur verre fritté et sèche au dessiccateur. Le produit est recristallisé trois fois dans le même mélange eau-alcool-éther.

On recueille ainsi 8 g d'acide amino-6 caproïque pur.

Rdt = 32 p. 100 ;  $F = 203^\circ$  (point de fusion du mélange non abaissé).

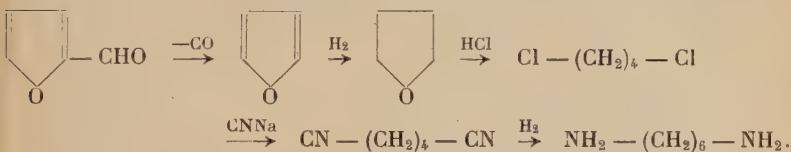
---

(<sup>26</sup>) *Organic Synth.*, 32, 13.

## III. — Synthèses à partir du tétrahydropyranne.

A. — Préparation de l'heptaméthylène-diamine. — La Société Du Pont de Nemours transforme le furfural en hexaméthylène-diamine utilisée dans la fabrication du nylon-6-6, et c'est là un des principaux débouchés du furfural.

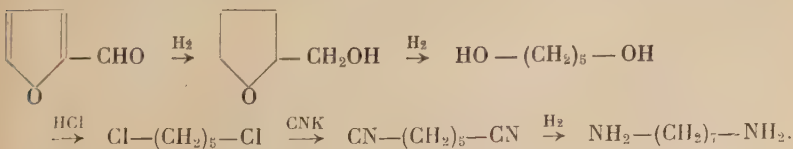
En effet, le furfural est décarbonylé catalytiquement en furanne qui est hydrogéné en tétrahydrofuranne. L'acide chlorhydrique ouvre le tétrahydrofuranne en dichloro-1-4 butane qui, par action d'un cyanure alcalin conduit au dinitrile adipique. L'hydrogénation sous pression du dinitrile donne l'hexaméthylène-diamine, et le nylon-6-6 est le produit de polycondensation de l'acide adipique avec l'hexaméthylène-diamine (l'acide adipique, qui pourrait être obtenu par hydrolyse du dinitrile, est fabriqué plus économiquement à partir du cyclohexanol).



Toutes les étapes de cette synthèse se font avec de bons rendements mais un atome de carbone est perdu dans la décarbonylation et si on calcule le poids de diamine obtenu à partir d'une molécule de furfural, il est évident que cette perte de 12 g dès la première étape est regrettable. Pour conserver ce carbone, on peut opérer avec l'homologue supérieur du tétrahydrofuranne, c'est-à-dire le tétrahydropyranne, qui est préparé à partir du furfural par l'intermédiaire de l'alcool tétrahydrofurfurylique.

Nous avons donc fait la synthèse de l'heptaméthylène-diamine à partir du furfural en nous inspirant de la synthèse précédente. La différence essentielle, cependant, réside dans la stabilité plus grande du tétrahydropyranne qui n'est pas ouvert par l'acide chlorhydrique dans les conditions où le tétrahydrofuranne donne le dichlorobutane, ce qui nous a amenés à utiliser l'acide bromhydrique.

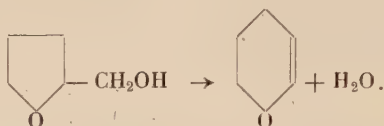
Un brevet italien de Franco Codignola et Mario Piacenza <sup>(27)</sup> revendique la préparation de l'heptaméthylène-diamine à partir du furfural en passant par le dichloropentane. Ce dichlorure a été obtenu à partir du glycol-1-5, produit d'hydrogénolyse de l'alcool tétrahydrofurfurylique :



(27) Brevet italien 415 752 du 2 novembre 1948 ; *Chem. Abstr.*, 1948, 42, 7101.

Tous les rendements ne sont pas indiqués mais le rendement global est certainement inférieur à celui que nous avons obtenu.

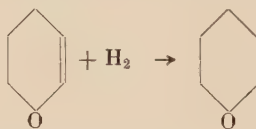
**Préparation du dihydropyranne.** — En 1933, R. Paul <sup>(28)</sup> a montré que l'alcool tétrahydrofurfurylique se déshydrate par passage sur alumine à 380° en dihydro-2-3 (γ) pyranne :



Nous avons préparé cet époxyde selon les indications d'*Organic Syntheses* <sup>(29)</sup> avec un rendement de 65 à 70 p. 100.

Le dihydropyranne est un liquide incolore bouillant à 84°-86° qui possède une odeur éthérée très pénétrante.

**Préparation du tétrahydropyranne.** — Le dihydropyranne s'hydrogène facilement sous pression en présence de nickel de Raney. L'hydrogénation est exothermique et ne nécessite pas de pressions très élevées : 10 ou 20 kg suffisent mais au laboratoire où l'on dispose d'autoclaves résistant à de fortes pressions, il est préférable d'opérer sous une centaine d'atmosphères, ce qui permet d'hydrogéner une plus grosse quantité de dihydropyranne en une seule opération.



La réaction est pratiquement quantitative. Le tétrahydropyranne est un liquide incolore bouillant à 88°.

**Préparation du dibromo-1-5 pentane.** — R. Paul <sup>(28)</sup> a préparé le dibromo-1-5 pentane en faisant barboter de l'acide bromhydrique gazeux dans une solution acétique de tétrahydropyranne.

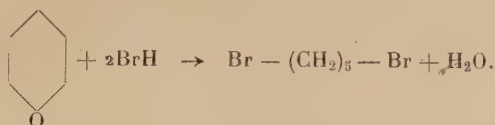
*Organic Syntheses* <sup>(30)</sup> recommande de faire agir sur le tétrahydropyranne une solution d'acide bromhydrique à 48 p. 100 et d'acide sulfurique obtenue en réduisant une solution aqueuse de brome par de l'anhydride sulfureux. Les rendements en dibromure sont de 80-82 p. 100. Il est préférable d'utiliser une solution d'acide bromhydrique à 62 p. 100, car, dans ce cas, il est inutile d'opérer en présence d'acide sulfurique et les rendements sont de 88 p. 100. Enfin, au

<sup>(28)</sup> R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.*, 1933 [4], **53**, 1489.

<sup>(29)</sup> *Org. Synth.*, **23**, 25.

<sup>(30)</sup> *Org. Synth.*, **23**, 67 ou Coll. Vol. III, p. 692.

lieu de décanter le dibromure formé, on peut le séparer du mélange réactionnel par entraînement à la vapeur d'eau selon Gennady M. Kosolapoff <sup>(31)</sup> et les rendements sont de 91-93 p. 100 :



Le dibromo-1-5 pentane est un liquide incolore à odeur douceâtre bouillant à 95° sous 10 mm.

**Préparation du dinitrile pimélique.** — La préparation du dinitrile à partir du dibromure ne présente pas de difficulté : le dibromure réagit sur le cyanure de sodium ou de potassium en milieu hydroalcoolique avec un rendement de 95 p. 100 :

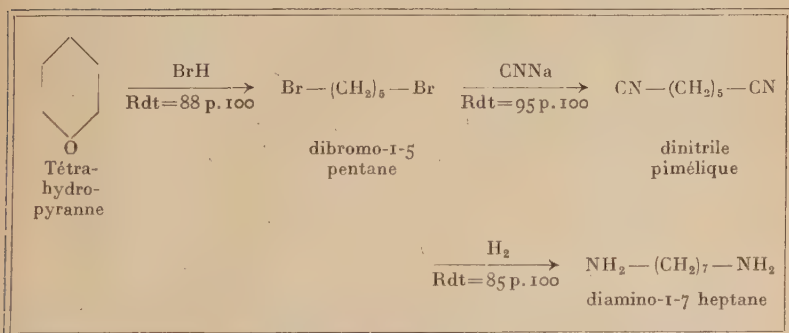


Le dinitrile pimélique est un liquide incolore bouillant à 122° sous 0,1 mm. Il a été identifié par hydrolyse en acide pimélique.

**Préparation du diamino-1-7 heptane.** — L'hydrogénation des dinitriles en diamines se fait aisément <sup>(32)</sup> en présence de nickel de Raney sous une pression d'une centaine d'atmosphères avec un solvant tel que l'alcool. Pour éviter la formation d'amine secondaire, on introduit

TABLEAU IV

*Synthèse du diamino-1-7 heptane  
à partir du tétrahydropyranne.*

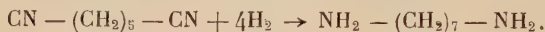


<sup>(31)</sup> GENNADY M. KOSOLAPOFF, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 6658.

<sup>(32)</sup> *Org. Synth.*, Coll. Vol. III, p. 229.

dans l'autoclave de l'ammoniac liquide. Il est donc recommandé d'utiliser un appareil entièrement en acier inoxydable, y compris le manomètre.

L'hydrogénation du dinitrile pimélique s'effectue à une température de 130°-150° pendant 4 heures avec un rendement de 85 p. 100 :



L'heptaméthylène-diamine, bouillant à 104°-105° sous 12 mm, cristallise à la température ordinaire et fond à 28°. Ce produit a été caractérisé par son dérivé dibenzoylé.

Ce travail, qui est résumé dans le tableau IV, montre que la préparation de la diamine à partir du tétrahydropyranne se fait par des méthodes simples avec de très bons rendements et que, par suite, sa fabrication industrielle pourrait être envisagée.

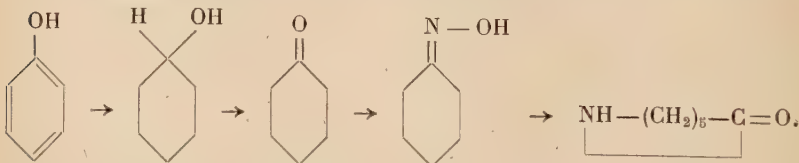
**B. — Préparation de l'acide amino-6 caproïque.** — Nous avons étudié la préparation de cet acide aminé par deux voies différentes :

- 1) A partir du dichloro-1-5 pentane ;
- 2) A partir du chloro-5 acétoxy-1 pentane.

1) *Préparation de l'acide amino-6 caproïque à partir du dichloro-1-5 pentane.* — Le dibromo-1-5 pentane étant facile à obtenir à partir du tétrahydropyranne avec de bons rendements, nous avons pensé à l'utiliser comme matière première pour la synthèse de l'acide aminocaproïque.

Avec un défaut de cyanure, on peut en effet obtenir le nitrile de l'acide bromo-6 caproïque à partir du dibromure. Par hydrolyse du nitrile et ammonolyse de l'acide bromé obtenu, nous pensions faire la synthèse de l'acide aminé par cette nouvelle voie.

Industriellement, cet acide (ou sa lactame : la caprolactame) est utilisé pour la fabrication d'un polyamide qui est connu comme fibre synthétique sous le nom de perlon L ou igamide B. Le perlon a été fabriqué en Allemagne à partir du phénol qui est hydrogéné en cyclohexanol, lequel est déshydrogéné en cyclohexanone dont l'oxime est isomérisée en caprolactame suivant la transposition de Beckmann :



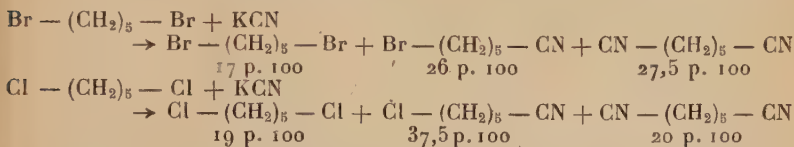
Le point délicat de notre synthèse était d'obtenir le bromo-6 capronitrile avec de bons rendements. Or J. Cason et ses collaborateurs <sup>(33)</sup>

(33) J. CASON, L. WALLCAVE et C. N. WHITESIDE, *J. Org. Chem.*, 1949, **14**, 37.



ont fait en 1949 la synthèse du bromo-6 et du chloro-6 capronitrile à partir du dibromo- et du dichloropentane.

D'après ces auteurs, il est préférable d'utiliser le dichloropentane parce que les rendements en nitrile  $\omega$ -chloré sont supérieurs aux rendements en nitrile  $\omega$ -bromé à partir des dihalogénures correspondants. En effet, en chauffant 10 heures à reflux 1 molécule de dihalogénure avec 1,2 molécule de cyanure de potassium en milieu hydroalcoolique, ils ont obtenu les résultats suivants :



En tenant compte des dihalogénures récupérés, les rendements en nitriles  $\omega$ -halogénés sont de 31 p. 100 pour le dérivé bromé et 46 p. 100 pour le dérivé chloré.

Nous nous sommes proposé de vérifier ces résultats et d'essayer d'augmenter les rendements en nitrile  $\omega$ -halogéné mais il fallait préparer auparavant le dichloropentane à partir du tétrahydropyranne avec de bons rendements.

En 1949, R. Paul et S. Tchelitcheff <sup>(34)</sup> ont préparé le dichloropentane à partir du tétrahydropyranne mais les rendements ne sont pas indiqués. Ils ont appliqué la méthode de Fried et Kleene <sup>(35)</sup> pour la préparation du dichlorobutane à partir du tétrahydrofuranne par l'acide chlorhydrique sec en présence de chlorure de zinc fondu, cette réaction se faisant avec 59 p. 100 de rendement.

Nous avons préféré utiliser la méthode donnée par Franco Codignola et Mario Piacenza dans un brevet italien <sup>(36)</sup> : dans ce procédé, un mélange d'une partie de tétrahydropyranne et de 5 parties en poids d'acide chlorhydrique sec, préchauffé à 200°, passe à travers un réacteur chauffé à 265° contenant du charbon imprégné d'acide phosphorique et de phosphate d'aluminium (3 : 2). La vitesse de passage est de 3 g de tétrahydropyranne par heure pour 10 cm<sup>3</sup> de catalyseur. Les auteurs indiquent un rendement de 73 p. 100 en dichloropentane.

Nous avons essayé de reproduire cette réaction au laboratoire mais les nombreux réglages de différents appareils (vitesse d'arrivée de l'acide chlorhydrique sec et du tétrahydropyranne et température du tube réactionnel) sont délicats. Nous ne pouvions opérer en continu et nos rendements (50 p. 100 de dichloropentane) sont certainement faciles

<sup>(34)</sup> R. PAUL et S. TCHELITCHEFF, *Bull. Soc. Chim.*, 1949 [5], **16**, 473.

<sup>(35)</sup> FRIED et KLEENE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 2691.

<sup>(36)</sup> Brevet italien 429 182 du 19 janvier 1948 ; *Chem. Abstr.*, 1950, **44**, 1126.

à améliorer. Le principal désavantage de cette méthode réside dans la manipulation d'une grosse quantité d'acide chlorhydrique.

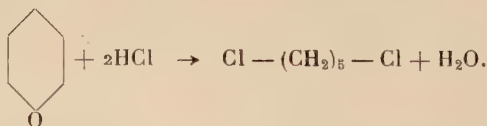
Notre travail étant terminé, nous n'avons pu utiliser le procédé de Reppe publié en 1955 <sup>(2)</sup>. En effet, cet auteur donne deux méthodes de préparation du dichloropentane dont l'une semble intéressante : le dichlorure est obtenu avec un rendement de 78 p. 100 en chauffant 4 heures à 160° un mélange de tétrahydropyranne, d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique.

Ce procédé convient certainement mieux au laboratoire et ne nécessite pas un appareillage encombrant.

**Préparation du dichloro-1-5 pentane.** — Nous avons utilisé comme catalyseur du charbon végétal en granulés contenant 20 p. 100 de phosphate d'aluminium et 30 p. 100 d'acide phosphorique (le brevet italien n'indique pas le pourcentage par rapport au charbon, mais simplement le rapport phosphate : acide phosphorique).

Pour faire arriver dans le tube à catalyse les vapeurs de tétrahydropyranne et l'acide chlorhydrique dans le rapport 1 : 5, nous avons fait barboter l'acide dans un ballon Claisen contenant un poids connu d'époxyde chauffé doucement à une température réglée par un essai préalable.

L'acide chlorhydrique était recueilli dans des flacons laveurs tarés contenant de la soude. Le rapport a été atteint lorsque la température des vapeurs quittant le ballon Claisen était d'environ 35°. L'appareil finalement utilisé est décrit dans la partie expérimentale.



Le dichloropentane est un liquide incolore bouillant à 76° sous 20 mm que nous avons obtenu avec un rendement de 50 p. 100.

**Préparation du chloro-6 capronitrile.** — En prenant les proportions indiquées par Cason (1 mol. de dichlorure, 1,2 mol. de cyanure de potassium et 4 mol. p. 100 d'iodure de potassium), nous avons obtenu :

Nitrile chloré : 45 p. 100 ; dinitrile : 32,5 p. 100 ; dichlorure : 9 p. 100.

Les rendements sont donc de l'ordre de ceux cités par Cason.

Dans une expérience où nous avons réduit de moitié la quantité de cyanure (0,6 mol. pour 1 mol. de dichlorure) nous avons obtenu :

Nitrile chloré : 38,5 p. 100 ; dinitrile : 12,5 p. 100 ; dichlorure : 26 p. 100.

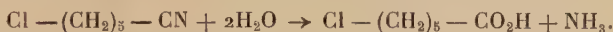
En comptant le dichlorure récupéré, le rendement en nitrile chloré est donc supérieur mais on ne peut éviter la formation du dinitrile.

Cette préparation n'est donc intéressante que si on utilise le sous-produit, c'est-à-dire le dinitrile, pour l'hydrogéner en diamine, par exemple.

Le chloro-6 capronitrile est un liquide incolore bouillant à 95°-97° sous 5 mm :

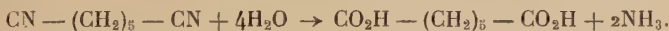


L'acide chlorhydrique concentré hydrolyse le chloronitrile en acide chloro-6 caproïque :



L'acide chloro-6 caproïque bout à 138°-140° sous 10 mm et cristallise à la température ordinaire. Il a été caractérisé par son anilide.

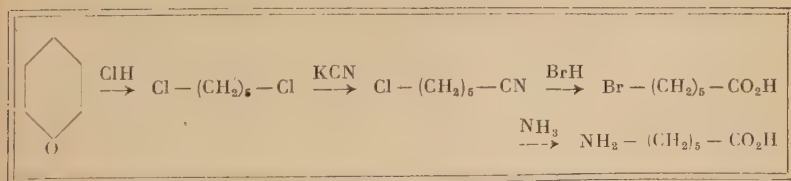
Le dinitrile pimélique, sous-produit de la réaction, est un liquide incolore bouillant à 143° sous 5 mm. L'acide chlorhydrique concentré l'hydrolyse en acide pimélique identifié par son indice d'acide et son analyse :



En conclusion, les rendements en acide chloro-6 caproïque à partir du tétrahydropyranne ne sont pas excellents ; de plus l'atome de chlore est peu mobile et un essai infructueux d'ammonolyse nous a fait abandonner ce problème.

TABLEAU V

*Synthèse de l'acide amino-6 caproïque  
à partir du tétrahydropyranne.*



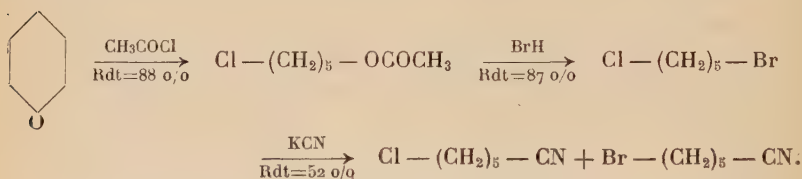
Cependant, si la synthèse du chloro-6 capronitrile pouvait se faire à partir du tétrahydropyranne avec de bons rendements, il serait possible de l'hydrolyser par l'acide bromhydrique concentré en acide bromo-6 caproïque. En effet, H. Normant et G. Voreux <sup>(37)</sup> ont obtenu les acides

<sup>(37)</sup> H. NORMANT et G. VOREUX, *Comptes Rendus*, 1950, 231, 703.

bromo-5 et chloro-5 valérianique à partir d'un mélange des nitriles chloré et bromé, en hydrolysant ce mélange soit par l'acide bromhydrique soit par l'acide chlorhydrique.

A partir de l'acide bromé, il est possible de faire l'acide aminé, comme nous le verrons plus loin. Dans ce cas, la synthèse de l'acide amino-6 caproïque pourrait se faire comme il est indiqué dans le tableau V.

2) *Préparation de l'acide amino-6 caproïque à partir du chloro-5 acétoxy-1 pentane.* — J. Cason et ses collaborateurs <sup>(33)</sup> ont effectué en 1949 la synthèse du mélange des nitriles bromé et chloré à partir du tétrahydropyranne avec les rendements suivants :



Par cette méthode, la synthèse de l'acide aminé pourrait se faire avec de meilleurs rendements que par le procédé schématisé dans le tableau V.

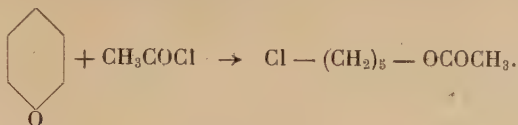
Le meilleur procédé d'ouverture du tétrahydropyranne consistant à faire agir le chlorure d'acétyle en présence de chlorure de zinc, nous avons orienté notre travail dans cette voie.

Le chloro-5 acétoxy-1 pentane obtenu est plus stable que son homologue inférieur qui a tendance à redonner le tétrahydrofuranne sous l'influence des agents alcalins et, sous certaines conditions, il est possible d'obtenir le nitrile correspondant avec des rendements excellents. En hydrolysant le cyano-5 acétoxy-1 pentane par l'acide bromhydrique concentré, on obtient directement l'acide bromo-6 caproïque qui, par action de l'ammoniaque, conduit à l'acide amino-6 caproïque. Toutes les étapes de cette synthèse se font avec de bons rendements, les procédés utilisés sont simples et une production industrielle serait possible en récupérant les solvants et le brome, en partant d'un furfural bon marché.

**Préparation du chloro-5 acétoxy-1 pentane.** — L'ouverture du tétrahydropyranne par le chlorure d'acétyle s'effectue facilement. R. Paul et S. Tchelitcheff <sup>(38)</sup> signalent un rendement de 98 p. 100 mais pour obtenir un tel résultat, il faut utiliser du tétrahydropyranne et du chlorure d'acétyle fraîchement distillés. De plus, les rendements sont d'autant

<sup>(38)</sup> R. PAUL et S. TCHELITCHEFF, *Bull. Soc. Chim.*, 1948 [5], **15**, 111

meilleurs (et le mélange réactionnel d'autant moins foncé) que la quantité de chlorure de zinc fondu est faible.



Le chloro-5 acétoxy-1 pentane est un liquide incolore possédant une odeur fruitée rappelant celle de la poire. Il bout à 100° sous 12 mm.

**Préparation du cyano-5 acétoxy-1 pentane.** — La synthèse du cyano-5 acétoxy-1 pentane a été la partie la plus délicate de ce travail. Nous avons essayé les cyanures de sodium et de potassium en présence de différents solvants et les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Cyanure utilisé	Solvant	Durée de la réaction	Chlorure récupéré	Nitrile
Cyanure de sodium. .	Acétone	24 heures	90 p. 100	10 p. 100
Cyanure de potassium.	Alcool à 80 p. 100	18 „	10 „	42 „
Cyanure de sodium. .	Ethyl-cellosolve	24 „	0 „	35 „

D'après ces résultats, il semblait qu'en utilisant une cétone à point d'ébullition plus élevé que celui de l'acétone et en chauffant plus longtemps, nous pourrions obtenir le nitrile avec de meilleurs rendements. De nombreux essais effectués dans la méthyléthylcétone ont donné le nitrile avec des rendements variant de 35 à 96 p. 100, la moyenne s'établissant aux environs de 50 p. 100 de nitrile et 50 p. 100 de produit chloré récupéré. Les résultats étant peu reproductibles alors que toutes les conditions semblaient les mêmes, nous avons pensé que la seule variable ne pouvait être que la quantité d'eau contenue dans le solvant.

En opérant avec des quantités croissantes d'eau, nous avons obtenu les résultats suivants :

Pour 0,5 mol. de dérivé chloré, 0,6 mol. de cyanure de sodium, 4 g d'iodure de sodium et 400 cm<sup>3</sup> de méthyléthylcétone en chauffant 48 heures :

0 cm<sup>3</sup> d'eau : 49 p. 100 de nitrile; 51 p. 100 de produit de départ ;

10 cm<sup>3</sup> d'eau : 84 p. 100 de nitrile ;

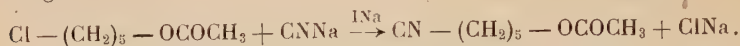
20 cm<sup>3</sup> d'eau : 76,5 p. 100 de nitrile ;

60 cm<sup>3</sup> d'eau ; 36 p. 100 de nitrile ; 48 p. 100 de produit de départ.

La présence de l'eau est donc nécessaire mais elle ne doit pas dépasser

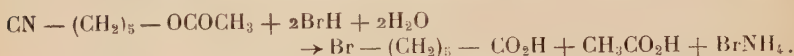


ser une certaine quantité. Enfin, le cyanure de sodium étant peu soluble dans la méthyléthylcétone, il est nécessaire d'agiter vigoureusement le mélange réactionnel :



Le cyano-5 acétoxy-1 pentane est un liquide incolore bouillant à 142° sous 13 mm.

**Préparation de l'acide bromo-6 caproïque.** — L'acide bromhydrique concentré hydrolyse la fonction nitrile du cyano-5 acétoxy-1 pentane tout en remplaçant le groupement acétoxy par un atome de brome :



La petite quantité de chloro-5 acétoxy-1 pentane contenue dans le nitrile est transformée par l'acide bromhydrique en chloro-5 bromo-1 pentane :



L'acide bromé, obtenu avec 81 p. 100 de rendement, distille à 115°-118° sous 0.3 mm et cristallise à la température ordinaire. Il a été caractérisé par son anilide.

**Préparation de l'acide amino-6 caproïque.** — L'ammonolyse de l'acide bromo-6 caproïque a été réalisée par l'action d'une solution aqueuse saturée d'ammoniac à 0° chauffée sous pression à 54° pendant 4 jours. Pour éviter la formation d'amine secondaire, il faut utiliser un gros excès d'ammoniac :



Les deux produits formés, l'acide aminé et le bromure d'ammonium, ont des solubilités dans l'eau et dans les solvants organiques assez voisines et la récupération de l'acide aminé pur est assez délicate. Cependant, après trois cristallisations fractionnées, nous l'avons obtenu avec un rendement de 88 p. 100.

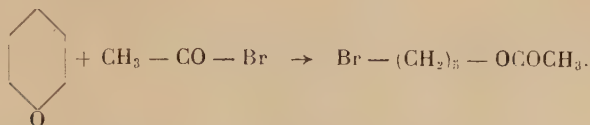
L'acide amino-6 caproïque se présente sous la forme de cristaux blancs fondant à 203°, dont l'analyse est correcte.

Nous avons réalisé cette synthèse à partir du tétrahydropyranne ouvert par le chlorure d'acétyl. Nous avons voulu vérifier s'il était préférable d'utiliser les dérivés bromés.

**Préparation du bromo-5 acétoxy-1 pentane.** — Le bromure d'acétyl a été préparé selon U. Springer et W. Ramacker<sup>(39)</sup> à partir de l'acide

<sup>(39)</sup> U. SPRINGER et W. RAMACKER, *Z. Pflanzeuer nähr. Düng. Bodenk.*, 1952, **56**, 22 ; *Chem. Abstr.*, 1954, **48**, 1257.

acétique glacial, du phosphore rouge et du brome. L'ouverture du tétrahydropyranne a été effectuée dans les mêmes conditions qu'avec le chlorure d'acétyle :



Le bromo-5 acetoxy-1 pentane est un liquide incolore bouillant à 110°-111° sous 12 mm. Il a été obtenu avec un rendement de 82,5 p. 100.

*Préparation du cyano-5 acétoxy-1 pentane à partir du dérivé bromé.*—

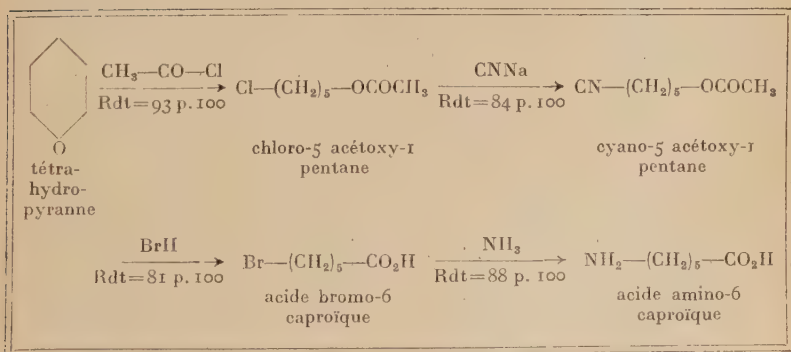
En opérant dans les mêmes conditions qu'avec le dérivé chloré, nous avons obtenu 88 p. 100 de rendement avec la méthyléthylcétone comme solvant et 83 p. 100 avec la diméthylformamide, mais dans ce dernier cas, la réaction a duré 7 heures au lieu des 48 heures habituelles.



Les rendements en nitrile à partir du tétrahydropyranne sont donc sensiblement les mêmes et on peut utiliser indifféremment les dérivés chlorés ou bromés.

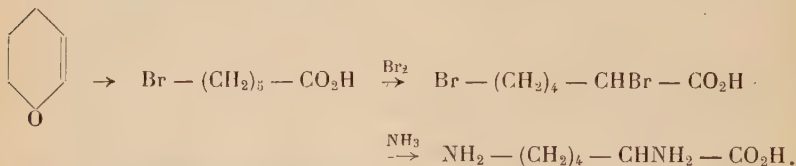
TABLEAU VI

*Synthèse de l'acide amino-6 caproïque  
à partir du tétrahydropyranne.*



Nous disposons donc d'une préparation de l'acide bromo-6 caproïque qui est simple et assez rapide à partir duquel il est possible de faire de nombreuses synthèses. Citons simplement la synthèse de la lysine, effectuée

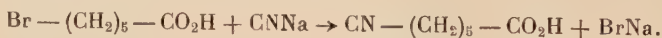
en 1950 par E. F. Degering et L. Boatright <sup>(40)</sup>, par action du brome sur l'acide bromé et ammonolyse du dibromure obtenu. Ceci constitue une nouvelle synthèse de la lysine à partir du dihydropyranne puisque cet acide aminé est préparé industriellement en Amérique à partir du dihydropyranne par une autre voie <sup>(41)</sup> :



Nous avons utilisé l'acide bromo-6 caproïque pour faire la synthèse de l'acide amino-6 caproïque, comme nous venons de le voir, et nous l'avons également considéré comme point de départ pour la synthèse de l'amino-7 heptanoïque.

**C. — Préparation de l'amino-7 heptanoïque.** — Pour préparer l'amino-7 heptanoïque à partir de l'acide bromo-6 caproïque il suffit, théoriquement, de faire agir un cyanure alcalin et d'hydrogéner le nitrile obtenu. C'est d'ailleurs la préparation donnée par E. M. Schultz dans un brevet américain de 1952 <sup>(42)</sup> mais les rendements ne sont pas très bons puisqu'à partir de l'acide bromé, cet auteur a obtenu l'acide aminé avec 17 p. 100 de rendement. Nous avons repris cette étude en essayant d'augmenter les rendements en opérant avec l'ester éthylique de l'acide bromé.

**Préparation de l'acide cyano-6 caproïque.** — Au lieu d'opérer en milieu aqueux et de chauffer une demi-heure à 54° le sel de sodium de l'acide bromé et le cyanure de sodium, nous avons chauffé 9 heures en solution hydroalcoolique. De cette façon, le rendement a été de 75 p. 100. en nitrile acide au lieu de 56 p. 100 :



L'acide cyano-6 caproïque est un liquide, difficile à obtenir incolore, bouillant à 158° sous 0,5 mm. L'hydrogénation de ce nitrile en présence de nickel de Raney et de méthanol saturé d'ammoniac à 0° a donné un acide aminé fondant trop haut (200°) avec 20 p. 100 de rendement. Nous avons préféré travailler avec les esters éthyliques.

<sup>(40)</sup> E. F. DEGERING et L. BOATRIGHT, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 5137.

<sup>(41)</sup> A. O. ROGERS et coll., *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 1837.

<sup>(42)</sup> E. M. SCHULTZ, *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 1056. ; U. S. Pat. 2 605 285 du 29 juillet 1952 ; *Chem. Abstr.*, 1953, **47**, 3873.

**Préparation du bromo-6 caproate d'éthyle.** — L'estérification de l'acide bromé s'effectue facilement par l'alcool éthylique en présence d'acide sulfurique.



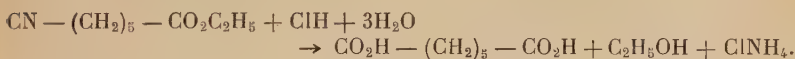
Le bromo-6 caproate d'éthyle, obtenu avec un rendement de 90 p. 100, est un liquide incolore bouillant à 120°-123° sous 12 mm.

**Préparation du cyano-6 caproate d'éthyle.** — L'action du cyanure de sodium sur le bromo-caproate en milieu hydroalcoolique conduit au nitrile avec un rendement de 59 p. 100, mais si on opère dans la méthyl-éthylcétone, les rendements sont de 86 p. 100 à 92 p. 100 :



Le cyano-6 caproate d'éthyle est un liquide incolore distillant à 143° sous 13 mm.

L'acide chlorhydrique concentré hydrolyse ce nitrile en acide pimélique :



**Préparation de l'amino-7 heptanoate d'éthyle.** — Nous avons tout d'abord hydrogéné le nitrile-ester et traité le produit brut obtenu par l'acide chlorhydrique puis le chlorhydrate de l'amino-7 heptanoïque a été passé sur une résine échangeuse d'ions ; mais l'acide aminé est difficile à purifier et les rendements en acide aminé pur à partir du nitrile-ester n'ont pas été satisfaisants.

Nous avons donc essayé d'isoler le produit d'hydrogénation. En opérant en présence d'ammoniac et d'une assez forte quantité de nickel de Raney, nous avons hydrogéné le nitrile-ester à 150° sous 150 kg d'hydrogène. Nous avons obtenu ainsi l'amino-7 heptanoate d'éthyle avec un rendement de 55 p. 100 :



L'amino-7 heptanoate d'éthyle est un liquide incolore bouillant à 122° sous 12 mm qui a été identifié par son analyse et par un dérivé caractéristique.

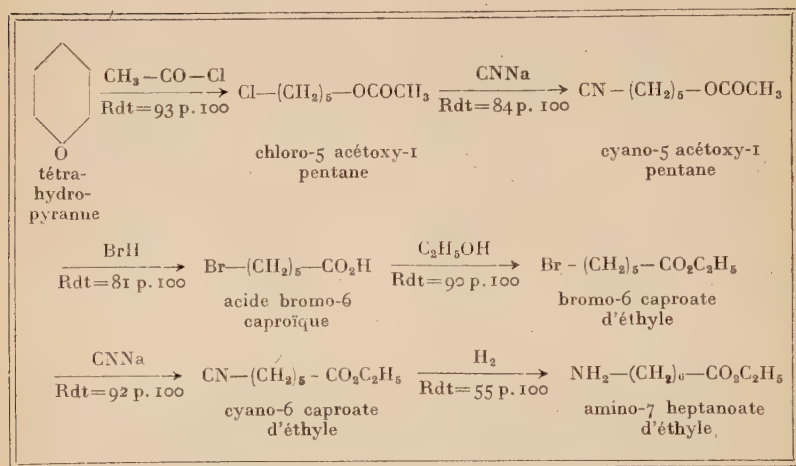
On peut certainement obtenir cet amino-ester avec de meilleurs rendements car nous avons constaté qu'il se carbonate très vite ; on peut éviter la carbonatation en distillant le produit sous atmosphère d'azote et en protégeant toutes les solutions par des pièges contenant de la potasse.

Le tétrahydropyranne peut donc être considéré comme une bonne

matière première pour la synthèse des acides amino-6 caproïque et amino-7 heptanoïque car les procédés utilisés sont simples et les rendements sont bons.

TABLEAU VII

*Synthèse de l'amino-7 heptanoate d'éthyle  
à partir du tétrahydropyranne.*



### Partie expérimentale.

**Préparation du dihydropyranne,  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$ .** — On utilise un tube horizontal en pyrex de 70 cm de long et de 2 cm de diamètre rempli d'alumine activée retenue aux deux extrémités par de la laine de verre. Ce tube est chauffé à  $340^\circ$  par un four électrique. L'alcool tétrahydrofurfurylique (204 g) contenu dans une ampoule à brome est introduit dans le tube à raison de  $50 \text{ cm}^3$  par heure. Les vapeurs sortant de l'appareil sont condensées par un réfrigérant puissant dans un Erlenmeyer contenant 30 g de carbonate de potassium anhydre et muni d'un tube à dégagement refroidi par un réfrigérant. Le condensat se présente sous la forme d'une huile colorée en brun ou en vert et d'une couche aqueuse inférieure qu'on décante. La couche organique est distillée en 3 fractions :

- $E < 100^\circ$  : dihydropyranne et eau.
- $E_{22} = 82^\circ$  : alcool tétrahydrofurfurylique non transformé.
- $E_{22} = 120^\circ$  environ.



La première fraction est décantée, séchée sur 5-6 g de carbonate de potassium et chauffée à reflux 1 heure sur 2-3 g de sodium. Après distillation, on recueille 117 g de dihydropyranne.

Rdt = 70 p. 100;  $E = 84^{\circ}\text{--}86^{\circ}$ ;  $n_D^{45} = 1,440$ .

**Préparation du tétrahydropyranne**,  $C_5H_{10}O$ . — Dans une bombe à hydrogène d'un litre, on verse 168 g ( $182\text{ cm}^3$ ) de dihydropyranne fraîchement distillé sur sodium et 12 g de nickel de Raney lavé à l'éther (pour éviter la fixation de l'alcool éthylique sur le dihydropyranne). La bombe est fermée et remplie d'hydrogène sous une pression de 100 kg environ. En chauffant aux environs de  $100^{\circ}$ , l'hydrogénation est complète en 10-15 minutes. Les rendements sont pratiquement quantitatifs.

$E = 88^{\circ}$ ;  $n_D^{45} = 1,422$ .

**Préparation du dibromo-1-5 pentane**,  $C_5H_{10}Br_2$ . — Dans un ballon de 2 litres surmonté d'un réfrigérant, on verse 86 g de tétrahydropyranne et 800 g d'acide bromhydrique à 62 p. 100. Le mélange est chauffé à ébullition douce pendant 3 heures; le dibromure se rassemble assez rapidement au fond du ballon en une couche légèrement colorée. On décante le dibromure et rassemble 225 g de produit brut qui sont lavés à l'eau, avec une solution de bicarbonate de sodium et à l'eau. Le produit, séché sur chlorure de calcium, est versé dans un appareil à distiller; les récipients sont lavés au bromure d'éthyle. On chasse le bromure d'éthyle et distille à la trompe à eau. On recueille 202 g de dibromo-1-5 pentane.

Rdt = 88 p. 100;  $E_{10} = 95^{\circ}$ ;  $n_D^{20} = 1,512$ .

**Préparation du dinitrile pimélique**,  $C_7H_{10}N_2$ . — Dans un ballon d'un litre muni d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant, on verse 115 g de dibromopentane, 59 g de cyanure de sodium, 4 g d'iodure de sodium,  $250\text{ cm}^3$  d'éthanol et  $50\text{ cm}^3$  d'eau. Le mélange est agité vigoureusement et chauffé au reflux 8 à 9 heures. On chasse l'alcool et dissout le bromure de sodium par de l'eau. On extrait au benzène et la solution benzénique est lavée à l'eau, à la soude N puis à l'eau. On sèche sur sulfate de sodium et distille. Le poids obtenu est de 58 g.

Rdt = 95 p. 100;  $E_{0,1} = 122^{\circ}$ ;  $n_D^{48} = 1,447$ .

**Identification.** — Le dinitrile est hydrolysé par l'acide chlorhydrique concentré en acide pimélique avec 90 p. 100 de rendement.

$F = 104^{\circ}$  (benzène). Point de fusion de mélange non abaissé.

**Préparation du diamino-1-7 heptane**,  $C_7H_{18}N_2$ . — Dans un autoclave d'un litre, on verse 61 g de dinitrile pimélique, 6 g de nickel de Raney, 30 cm<sup>3</sup> d'éthanol et 80 cm<sup>3</sup> d'ammoniac liquide (l'autoclave étant refroidi par un mélange acétone-carboglâce). L'autoclave est fermé rapidement et rempli d'hydrogène sous une pression de 100 kg environ. On chauffe à 130°-150° pendant 4 à 5 heures et, au refroidissement, on chasse l'hydrogène et l'ammoniac. On siphonne le produit et rince l'autoclave avec 200 cm<sup>3</sup> d'éthanol. On essore sur verre fritté n° 2, on chasse l'alcool et distille. La diamine absorbant facilement le gaz carbonique, toutes les solutions doivent être protégées par un tube desséchant contenant de la potasse solide.

Après la distillation, les 55,5 g de diamino-1-7 heptane cristallisent à la température ordinaire.

Rdt = 85 p. 100 ;  $E_{12} = 104^{\circ}$ -105° ;  $F = 28^{\circ}$ -29°.

**Identification.** — Dans un ballon de 50 cm<sup>3</sup>, on verse 0,5 g de diamine, 5 cm<sup>3</sup> de pyridine sèche et 10 cm<sup>3</sup> de benzène sec. On ajoute 1 cm<sup>3</sup> de chlorure de benzoyle goutte à goutte et chauffe une demi-heure à 60°-70°. Le produit est versé dans 100 cm<sup>3</sup> d'eau, essoré sur Büchner et recristallisé dans l'acétate d'éthyle.  $F = 124^{\circ}$ .

**Anal.** : Pour  $C_{21}H_{26}O_2N_2$  calc. p. 100 : C, 74,52 ; H, 7,74 ; N, 8,28. — Tr. : C, 74,79 ; H, 7,72 ; N, 8,24.

**Préparation du dichloro-1-5 pentane**,  $C_5H_{10}Cl_2$ . — Préparation du catalyseur : dans une capsule en porcelaine, on dissout 10 g de phosphate d'aluminium dans 15 g d'acide phosphorique pur et 30 cm<sup>3</sup> d'eau puis on verse 50 g de charbon végétal en granulés. En remuant doucement, les grains de charbon absorbent toute la solution. Le catalyseur est séché une nuit dans une étuve à 100°-120°.

Le générateur d'acide chlorhydrique sec comprend un ballon de 2 litres contenant 200 g de chlorure de sodium et 400 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique. 500 g d'acide sulfurique concentré contenus dans une ampoule à brome tombent goutte à goutte dans le ballon. L'acide chlorhydrique sortant du ballon est séché dans un flacon laveur à acide sulfurique concentré suivi d'une colonne à ponce sulfurique.

L'acide chlorhydrique est dirigé par un tube effilé au fond d'un ballon Claisen de 125 cm<sup>3</sup> contenant 60 g de tétrahydropyranne. Ce ballon est chauffé doucement de telle façon que les vapeurs sortent à une température de 35° environ pour entrer dans un tube horizontal de 70 cm de long et 2 cm de diamètre contenant le catalyseur. Ce tube est chauffé par un four électrique à une température de 280°. Le dichloropentane sortant de l'appareil tombe goutte à goutte dans un long tube vertical muni d'un robinet à sa base et d'une tubulure latérale dirigée vers le haut surmontée d'un réfrigérant puissant. Un deuxième réfri-

gérant vertical est relié au premier par un tube en U. Nous avons utilisé un réfrigérant à 13 boules remplies de billes de verre.

Le tétrahydropyranne non transformé est condensé par ces deux réfrigérants dans un récipient refroidi par un mélange glace-sel et l'acide chlorhydrique qui s'échappe de ce récipient est absorbé par une suite de flacons laveurs contenant de la soude.

Les différents condensats sont rassemblés et distillés :

- 1)  $E = 86^{\circ}\text{--}89^{\circ}$  ; 18 g de tétrahydropyranne.
- 2)  $E = 180^{\circ}$  environ ; dichloropentane impur contenant de l'acide chlorhydrique.

Le dichlorure est lavé à l'eau, avec une solution de bicarbonate de sodium puis à l'eau. On sèche sur chlorure de calcium et distille. On recueille 35 g de dichloro-1-5 pentane.

Rdt = 50 p. 100 en comptant le tétrahydropyranne récupéré ;  $E_{20} = 76^{\circ}$ .

**Préparation du chloro-6 capronitrile**,  $C_6H_{10}NCl$ . — Dans un ballon de 500 cm<sup>3</sup> muni d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant, on verse 28,5 g de dichloro-pentane, 15,6 g de cyanure de potassium et 1,35 g d'iodure de potassium qu'on recouvre de 32 cm<sup>3</sup> d'eau et 130 cm<sup>3</sup> d'éthanol. On chauffe à reflux 19 heures en agitant vigoureusement et, au refroidissement, on chasse l'alcool. On reprend par l'eau et extrait au benzène. La solution benzénique est lavée à l'eau, à la soude N, puis à l'eau. On sèche sur sulfate de sodium et distille :

- 1)  $E_{20} = 76^{\circ}$  ; 2,5 g de dichloropentane = 9 p. 100.
- 2)  $E_5 = 95^{\circ}\text{--}97^{\circ}$  ; 12 g de chloro-6 capronitrile = 45 p. 100.
- 3)  $E_8 = 143^{\circ}$  ; 8 g de dinitrile pimélique = 32,5 p. 100.

**Identification.** — On chauffe le chloro-6 capronitrile avec de l'acide chlorhydrique 6 heures à reflux et on obtient l'acide chloro-6 caproïque.

$E_{10} = 138^{\circ}\text{--}140^{\circ}$ .

Par action du chlorure de thionyle puis de l'aniline sur l'acide chloro-6 caproïque, on obtient l'anilide.

$F = 86^{\circ}$  (eau + éthanol).

**Anal.** : Pour  $C_{12}H_{16}ONCl$  calc. p. 100 : N, 6,21 ; Cl, 15,71. — Tr. : N, 6,14 ; Cl, 15,69.

L'acide chlorhydrique concentré hydrolyse le dinitrile pimélique en acide pimélique avec 90 p. 100 de rendement.

$F = 104^{\circ}$  (benzène) ; indice d'acide : Calc. : 700 ; tr. : 690

**Anal.** : Pour  $C_7H_{12}O_4$  calc. p. 100 : C, 52,49 ; H, 7,55. — Tr. : C, 52,83 ; H, 7,73.

**Préparation du chloro-5 acétoxy-1 pentane**,  $C_7H_{13}O_2Cl$ . — Dans un ballon de 500 cm<sup>3</sup> surmonté d'un réfrigérant efficace, on verse 86 g de

tétrahydropyranne fraîchement distillé sur sodium, 90 g de chlorure d'acétyle fraîchement distillé sur diméthylaniline et 0,5 g de chlorure de zinc fondu. Le mélange est chauffé à douce ébullition jusqu'à température constante (135° environ). On chasse l'excès de chlorure d'acétyle et distille. On obtient 153 g de chloro-5 acétoxy-1 pentane.

$$\text{Rdt} = 93 \text{ p. } 100; E_{12} = 100^0; n_D^{21} = 1,435.$$

**Préparation du cyano-5 acétoxy-1 pentane**,  $C_8H_{13}O_2N$ . — Dans un ballon d'un litre muni d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant, on verse 82,5 g de chloro-5 acétoxy-1 pentane, 30 g de cyanure de sodium, 4 g d'iodure de sodium, 400 cm<sup>3</sup> de méthyléthylcétone et 10 cm<sup>3</sup> d'eau. Le mélange est agité vigoureusement et chauffé à reflux 48 heures. On chasse le solvant et dissout le précipité par de l'eau. On extrait au benzène et lave la solution benzénique à l'eau, à la soude N et à l'eau. On sèche sur sulfate de sodium et distille. On obtient 65 g de cyano-5 acétoxy-1 pentane.

$$\text{Rdt} = 84 \text{ p. } 100; E_{13} = 142^0; n_D^{20} = 1,435; d_{20}^{20} = 1,0184. \text{ R. M. : Calc. : } 40,55; \text{ tr. : } 39,76.$$

**Préparation de l'acide bromo-6 caproïque**,  $C_6H_{11}O_2Br$ . — Dans un ballon d'un litre surmonté d'un réfrigérant, on verse 155 g de cyano-5 acétoxy-1 pentane et 400 cm<sup>3</sup> d'acide bromhydrique à 62 p. 100. On chauffe à douce ébullition 3 heures. Au refroidissement, le bromure d'ammonium cristallisé est dissous par de l'eau et la solution est extraite à l'éther. La solution éthérée est lavée plusieurs fois à l'eau et décolorée par un courant de gaz sulfureux. La solution est relavée à l'eau et séchée sur sulfate de sodium. On chasse l'éther puis l'acide acétique et on distille :

$$1) E_{16} = 103^0-106^0; 7,5 \text{ g : dérivé chloro-bromé.}$$

$$2) E_{0,3} = 115^0-118^0; 158 \text{ g : acide bromo-6 caproïque.}$$

$$\text{Rdt} = 81 \text{ p. } 100; F = 32^0-33^0.$$

**Identification.** — Anilide  $F = 84^0$  (alcool-eau).

**Anal.** : Pour  $C_{12}H_{16}ONBr$  calc. p. 100 : N, 5,19; Br, 29,59. — Tr. : N, 5,23, Br, 29,86.

**Préparation de l'acide amino-6 caproïque**,  $C_6H_{13}O_2N$ . — Dans une fiole à pression d'un litre, on verse 13,5 g d'acide bromo-6 caproïque et 500 cm<sup>3</sup> d'une solution d'ammoniaque à 22° Bé qui a été saturée d'ammoniac à 0°. On bouche la fiole par un bouchon de caoutchouc maintenu par une mâchoire métallique. Cette fiole est portée à la température de 54° pendant 4 jours. Au refroidissement, on débouche la fiole avec précaution et on branche la trompe à eau : l'ammoniac eu

excès est chassé et le volume d'eau est réduit à 180 cm<sup>3</sup> environ. On filtre et on continue à réduire le volume de la solution sous vide jusqu'à 10 ou 15 cm<sup>3</sup>. On ajoute 30 cm<sup>3</sup> de méthanol et environ 50 cm<sup>3</sup> d'éther jusqu'à un trouble persistant. Il faut éviter un excès d'éther sinon la solution se scinde en deux couches. On laisse une nuit à la glacière et on essore les cristaux. Après trois cristallisations dans le même mélange eau-méthanol-éther et en récupérant les cristaux des eaux-mères, on obtient 8 g d'acide amino-6 caproïque.

Rdt = 88 p. 100 ; F = 203°.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 54,94 ; H, 9,99 ; N, 10,68. — Tr. p. 100 : C, 54,85 ; H, 10,10 ; N, 10,52.

**Préparation du bromure d'acétyle**, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>OBr. — Dans un tricol de 500 cm<sup>3</sup> muni d'une ampoule à brome, d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant puissant, on verse 50 g de phosphore rouge et 142 cm<sup>3</sup> d'acide acétique glacial. Le premier réfrigérant est relié par un tube en U à un deuxième réfrigérant vertical aboutissant à un ballon récepteur muni d'un tube desséchant à chlorure de calcium qui est relié à deux flacons laveurs contenant de l'eau. On agite vigoureusement la solution en faisant tomber goutte à goutte 384 g (131 cm<sup>3</sup>) de brome.

L'acide bromhydrique qui se dégage est condensé dans les flacons laveurs. On chauffe vers 110° pour achever le départ de l'acide bromhydrique puis on chauffe à 140°-160°. Le bromure d'acétyle distille et on obtient 280 g dans le ballon récepteur.

Rdt = 92 p. 100 ; E<sub>760</sub> = 76° ; n<sub>D</sub><sup>15</sup> = 1,454.

**Préparation du bromo-5 acétoxy-1 pentane**, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Br. — Dans un ballon de 500 cm<sup>3</sup> surmonté d'un réfrigérant efficace, on verse 86 g de tétrahydropyranne fraîchement distillé sur sodium, 140 g de bromure d'acétyle fraîchement distillé et trois petits grains de chlorure de zinc fondu. On chauffe à douce ébullition jusqu'à température constante (135° environ). On chasse l'excès de bromure d'acétyle et distille. On obtient 172,5 g de bromo-5 acétoxy-1 pentane.

Rdt = 82,5 p. 100 ; n<sub>D</sub><sup>21</sup> = 1,464 ; d<sub>4</sub><sup>21</sup> = 1,255.

**Préparation du cyano-5 acétoxy-1 pentane**, C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. — Dans un ballon d'un litre muni d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant, on verse 104,5 g de bromo-5 acétoxy-1 pentane, 30 g de cyanure de sodium, 400 cm<sup>3</sup> de diméthylformamide et 10 cm<sup>3</sup> d'eau. On agite vigoureusement en chauffant à reflux 7 heures. La réaction étant exothermique, il faut chauffer avec précaution au début de la réaction. On chasse le solvant et ajoute de l'eau pour dissoudre les sels. On extrait



au benzène et, après traitement habituel, on obtient 64 g de cyano-5 acétoxy-1 pentane.

Rdt = 83 p. 100 ;  $E_{13} = 142^{\circ}$ .

**Préparation de l'acide cyano-6 caproïque**,  $C_7H_{11}O_2N$ . — Dans un ballon de 500 cm<sup>3</sup> contenant 39 g d'acide bromo-6 caproïque et 100 cm<sup>3</sup> d'alcool, on verse goutte à goutte 8,5 g de soude dissous dans 50 cm<sup>3</sup> d'eau jusqu'au virage de la phénol-phtaléine. On ajoute 12 g de cyanure de sodium et 1 g d'iodure de sodium. On extrait à l'éther après avoir acidifié par de l'acide chlorhydrique concentré. On chasse l'éther et distille. On recueille 21 g d'acide cyano-6 caproïque.

Rdt = 75 p. 100 ;  $E_{0,5} = 158^{\circ}$ .

**Identification.** — L'acide cyano-6 caproïque est hydrolysé par l'acide chlorhydrique concentré en acide pimélique.

**Préparation du bromo-6 caproate d'éthyle**,  $C_8H_{15}O_2Br$ . — Dans un ballon d'un litre surmonté d'un réfrigérant, on verse 154 g d'acide bromo-6 caproïque, 400 cm<sup>3</sup> d'alcool absolu et 10 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré. Le mélange est chauffé à reflux 8 heures et, au refroidissement, l'alcool est chassé sous vide. On reprend par l'eau et extrait à l'éther. La solution étherée est lavée à l'eau, décolorée par un courant d'anhydride sulfureux, lavée à l'eau puis par une solution de bicarbonate de sodium et enfin à l'eau.

On sèche sur sulfate de sodium et distille. On obtient 158 g de bromo-6 caproate d'éthyle.

Rdt = 90 p. 100 ;  $E_{12} = 120^{\circ}-123^{\circ}$  ;  $n_D^{19} = 1,457$  ;  $d_{19}^{19} = 1,241$  ; R. M. : Calc. : 48,56 ; tr. : 48,94.

**Préparation du cyano-6 caproate d'éthyle**,  $C_9H_{15}O_2N$ . — Dans un ballon de 2 litres muni d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant, on verse 112 g de bromo-6 caproate d'éthyle, 32 g de cyanure de sodium, 800 cm<sup>3</sup> de méthyléthylcétone et 10 cm<sup>3</sup> d'eau. On agite énergiquement et chauffe à reflux 48 heures. On chasse le solvant, reprend par l'eau et extrait au benzène ; la solution benzénique est lavée à l'eau, à la soude N puis à l'eau. On sèche sur sulfate de sodium et distille. On recueille 78,5 g de cyano-6 caproate d'éthyle.

Rdt = 92 p. 100 ;  $E_{13} = 143^{\circ}$  ;  $n_D^{20} = 1,434$  ;  $a_{20}^{20} = 0,974$  ; R. M. : Calc. : 45,16 ; tr. : 45,17.

**Préparation de l'amino-7 heptanoate d'éthyle**,  $C_9H_{19}O_2N$ . — Dans un autoclave de 500 cm<sup>3</sup>, on verse 20 g de cyano-6 caproate d'éthyle, 50 cm<sup>3</sup> d'éthanol saturé d'ammoniac à 0° et 12 g de nickel de Raney.

L'autoclave est chauffé 3 heures à 150° sous une pression de 150 kg d'hydrogène. On essore la solution sur verre fritté et chasse l'alcool sous vide. On ajoute un peu d'eau et extrait à l'éther. Par distillation, on obtient 11 g d'amino-7 heptanoate d'éthyle.

Rdt = 55 p. 100 ;  $E_{12} = 1220$  ;  $n_D^{20} = 1,441$  ;  $d_{20}^{20} = 0,9353$  ; R. M. : Calc. : 48,84 ; tr. : 48,91.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 62,39 ; H, 11,05 ; N, 8,09. — Tr. : C, 62,40 ; H, 10,96 ; N, 8,39.

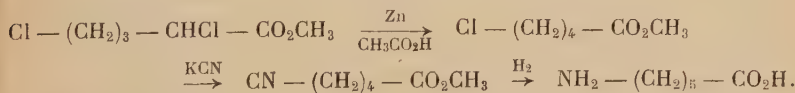
Identification. — Le dérivé benzoylé fondant trop bas, nous avons préparé l'anilide par action du magnésien de l'aniline sur ce dérivé benzoylé.  $F = 155^{\circ}$  (éthanol).

Anal. : Pour  $C_{20}H_{24}O_2N_2$  calc. p. 100 : C, 74,04 ; H, 7,46 ; N, 8,64. — Tr. : C, 73,97 ; H, 7,59 ; N, 8,47.

## CONCLUSION

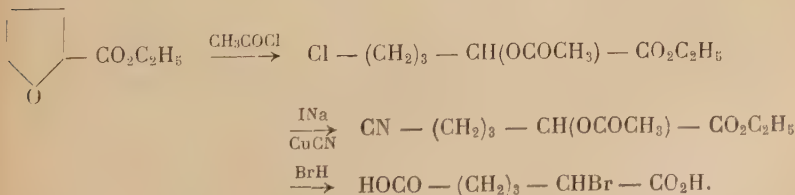
Dans le présent travail, nous avons tout d'abord utilisé comme matière première de synthèse l'acide furoïque puis le tétrahydrofuranne et enfin le tétrahydropyranne.

I. — Après avoir essayé quelques réactions sur le tétrahydrofuroate d'éthyle (réaction de Friedel-Crafts et essai de déshydratation), nous avons repris un travail de R. Paul en faisant la synthèse du dichloro-2-5 valérianate de méthyle à partir du tétrahydrofuroate d'éthyle. En réduisant l'atome de chlore en  $\alpha$  du carboxyle, nous avons obtenu un ester  $\omega$ -chloré qui, par action du cyanure de potassium et hydrogénation du nitrile, conduit à l'acide amino-6 caproïque :

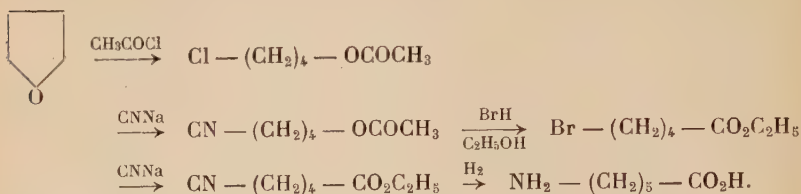


Cette synthèse de l'acide aminé à partir de l'acide furoïque est longue et n'est pas intéressante du point de vue industriel.

Le produit d'ouverture du tétrahydrofuroate d'éthyle par le chlorure d'acétyle possède un atome de chlore peu mobile et a tendance à se cycliser pour redonner le tétrahydrofuroate. Nous avons cependant préparé le nitrile correspondant qui, hydrolysé par l'acide bromhydrique, conduit à l'acide monobromoadipique :

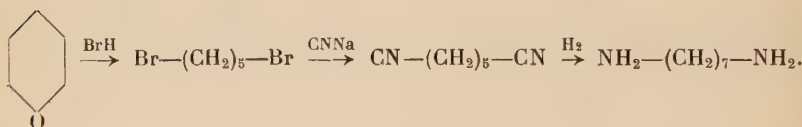


II. — Nous avons fait la synthèse de l'acide amino-6 caproïque à partir du tétrahydrofuranne par la voie suivante :

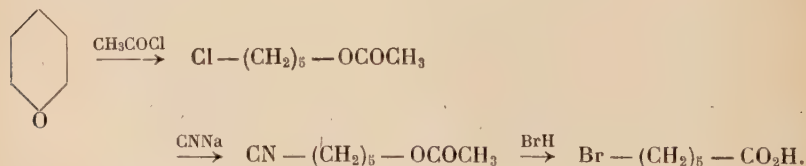


Cette synthèse de l'acide aminé, plus rapide que la précédente se fait avec de bons rendements, mais la méthode est surtout intéressante pour préparer l'acide bromo-5 valérianique.

III. — L'acide bromhydrique concentré ouvre le tétrahydropyranne en dibromo-1-5 pentane qui, par action des cyanures, conduit au dinitrile pimélique. A partir de ce dinitrile, nous avons obtenu l'heptaméthylène-diamine par hydrogénation et l'acide pimélique par hydrolyse. Toutes les étapes de cette synthèse se font avec d'excellents rendements et la diamine pourrait être fabriquée industriellement par cette voie pour concurrencer l'hexaméthylène-diamine dans la fabrication du nylon :

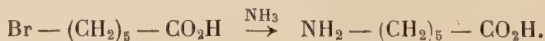


Le tétrahydropyranne est ouvert par le chlorure d'acétyle en chloro-5 acétoxy-1 pentane qui, par action des cyanures, conduit au nitrile correspondant. L'acide bromhydrique transforme ce nitrile en acide bromo-6 caproïque :

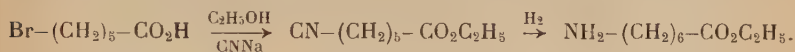


Par ammonolyse de l'acide bromé, nous avons obtenu l'acide amino-6 caproïque qui est utilisé dans l'industrie pour la fabrication de fibres synthétiques.

Les rendements en acide aminé à partir du tétrahydropyranne sont très bons et les méthodes utilisées sont simples :



Enfin, nous avons fait la synthèse de l'amino-7 heptanoïque en hydrogénant le nitrile obtenu à partir du bromo-6 caproate d'éthyle. Les rendements sont bons et peuvent certainement être améliorés, surtout dans l'hydrogénation du nitrile :



Il est reconnu que le furfural est une matière première très intéressante pour la synthèse organique et nous avons montré qu'à partir de ses dérivés on peut obtenir facilement, avec de bons rendements, les acides amino-6 caproïque et amino-7 heptanoïque ainsi que l'heptaméthylène-diamine. Mais toutes ces synthèses ne peuvent être intéressantes industriellement qu'à partir d'un furfural bon marché fabriqué en France.

---

# CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE RÉACTIONS A MÉCANISME HÉTÉROGÈNE-HOMOGÈNE (\*)

Par GÉRARD ROTTNER

## INTRODUCTION

En 1923, Poliakov développa, dans le domaine de la catalyse, une nouvelle théorie ; il proposa un mécanisme hétérogène-homogène selon lequel certaines réactions catalytiques étaient simplement initiées sur le catalyseur, mais se poursuivaient en phase homogène ; des particules actives (molécules actives, atomes ou radicaux libres) prendraient naissance à la surface du catalyseur et réagiraient ensuite dans le volume, à une certaine distance du catalyseur.

Poliakov (1) a lui-même démontré l'existence d'un tel mécanisme dans les réactions d'oxydation de l'hydrogène, du méthane et de l'ammoniac, sur du platine ou d'autres catalyseurs. Il a notamment montré, en collaboration avec Weinstein (2) que la quantité de NO produite dans l'oxydation de l'ammoniac circulant à travers deux filets en platine, dépendait de la distance des deux filets.

Dans des expériences destinées à élucider le mécanisme de l'oxydation catalytique de l'ammoniac, circulant à basse pression sur du platine, Bodenstein et Krauss (4) ont pu condenser de l'hydroxylamine et de l'hydrazine tout de suite après le catalyseur, mais plus loin tout hydroxylamine avait disparu. Ces résultats ne démontrent pas que l'hydroxylamine est un produit intermédiaire dans l'oxydation de l'ammoniac, car elle pourrait provenir de la recombinaison des radicaux  $\text{NH}_2$  et OH sur les parois refroidies à  $-180^\circ$ , mais ils montrent l'existence d'un mécanisme mixte.

Christiansen (6) conclut à un mécanisme mixte dans la synthèse de l'acide chlorhydrique. Il propose pour la dissociation de l'ammoniac sur quartz un schéma selon lequel des groupes imides quittent la surface et réagissent dans le volume. Ces groupes ont été mis en évidence par Franck et Richard (7).

Butjagin et Elovitch (3), étudiant l'oxydation du propylène en présence de platine, ont placé dans l'espace réactionnel une paroi de

---

(\*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy pour obtenir le titre d'ingénieur-docteur et soutenue le 15 décembre 1956 devant la commission d'examen.



séparation en laine de verre et ont observé que la courbe pression-temps avait des allures différentes selon la distance séparant bouchon en laine de verre et catalyseur. Si ces variations ne sont pas dues à des phénomènes de diffusion, on peut considérer ces essais comme un argument en faveur d'un mécanisme hétérogène-homogène dans la réaction en question.

Particulièrement convaincants sont les travaux de Wladov (5), qui a étudié, en régime dynamique, la déshydratation de l'alcool éthylique sur l'oxyde de chrome. En faisant croître le volume situé derrière le catalyseur, il a pu observer un accroissement correspondant du rendement en produits gazeux et des variations dans la composition de la phase gazeuse (1).

Les écarts observés sont d'autant plus importants que la vitesse du courant gazeux est plus forte.

Tous les travaux cités jusqu'à présent étaient d'ordre uniquement qualitatifs. Bogojavlenskaja et Kovalskii (8) ont eu le mérite d'aborder le problème d'une façon quantitative. Etudiant la réaction :



catalysée par de l'alumine, ils mesurent, dans des conditions statiques, la différence de température entre les parois et l'axe du tube réactionnel cylindrique. Le catalyseur est porté en couche mince, soit sur l'axe, soit sur les parois du cylindre. Ces deux expériences, permettent, dans certaines conditions, de calculer les proportions respectives de réaction hétérogène et homogène. Il s'agit, il est nécessaire de bien insister sur ce point, d'une méthode qui fournit le rapport entre la quantité de chaleur dégagée sur le catalyseur et celle dégagée dans le volume. On ne prétend pas, de cette manière, donner des indications plus exactes sur le mécanisme de la réaction.

(C'est une des objections essentielles qu'on est amené à formuler, les auteurs admettant volontiers que la chaleur dégagée sur le catalyseur provient de l'initiation de la réaction alors qu'elle peut tout aussi bien provenir de la rupture des chaînes éventuelles ou être le résultat d'une intervention intermédiaire du catalyseur.

Nous verrons plus loin ces questions en détail. M. Dode nous avait, en effet, proposé de reprendre ces expériences quantitatives, et de voir dans quelles conditions elles pourraient donner des résultats satisfaisants. Cela nous a semblé d'autant plus utile que les indications expérimentales faisaient pratiquement défaut dans le mémoire de Bogojavlenskaja et Kovalskii.

Outre cette introduction, le présent mémoire comportera six chapitres. Le premier sera consacré à la description d'un dispositif, qui nous

---

(1) La phase gazeuse est essentiellement constituée d'éthylène, mais contient également CO et CO<sub>2</sub>.

a servi à montrer, d'une manière frappante, quoique seulement qualitative, l'existence d'un mécanisme mixte pour la réaction en question. Les chapitres suivants se rapporteront à l'étude quantitative du phénomène.

Introduction.

*Chapitre premier.* — Etude qualitative de la réaction :



*Chapitre II.* — Principe de la méthode quantitative.

*Chapitre III.* — Description de l'appareillage. Production et purification des matières premières.

*Chapitre IV.* — Mesure des différences de température. Mesure des variations de pression.

*Chapitre V.* — Résultats de nos mesures.

Résumé et conclusions.

## CHAPITRE PREMIER

### Mise en évidence qualitative de l'existence d'un mécanisme mixte.

Une réaction catalytique hétérogène, donc une réaction qui s'effectue exclusivement sur le catalyseur, est soumise à l'action ralentissante de la diffusion. Par conséquent, tout phénomène qui favorise la diffusion tend à accélérer la réaction, ou tout au moins à accroître la quantité de produits transformés dans l'unité de temps. En opérant en circuit fermé, on doit donc observer une augmentation de la vitesse de réaction dès qu'on met les gaz en mouvement par une pompe ou par tout autre moyen.

Si l'on met en évidence un effet contraire, on est en droit de conclure à une réaction homogène. L'inhibition de la réaction s'explique alors par la destruction des particules actives; ces atomes, molécules, ou radicaux libres n'ont pas eu le temps de réagir avant de se retrouver à la température ambiante où toute réaction devient impossible et où elles sont finalement détruites.

C'est là le principe de la méthode que nous avons employée pour l'étude de la réaction :



catalysée par l'alumine. Il s'agit de déterminer quelles sont les différences de comportement d'un même mélange gazeux soumis alternativement à des conditions statiques et dynamiques.

**Appareillage.** — Le circuit fermé comprend un tube de réaction et une pompe à circulation :

— le tube de réaction cylindrique est divisé en deux parties égales par une plaque en verre frittée qui supporte le catalyseur ;

— la pompe à circulation est du type Schœps (10). Cylindre et piston sont entièrement en verre ; le piston, constitué par un noyau en fer doux enrobé de verre, est entraîné par une bobine mise en mouvement par un moteur universel. Le débit de la pompe est très sensible à la finesse de la plaque en pyrex frittée ;

— un manomètre permet de suivre l'avancement de la réaction. D'un type plongeant, il comportait à sa partie inférieure, non utilisée pour les lectures, un capillaire de 1 mm de diamètre qui atténuait grandement les oscillations de pression provoquées par la pompe.

	Vitesse des gaz (cm/sec)	Temps (minutes)	Pression (mm Hg)
Essai n° 1 . . . .	0	0	158,5
		7	157,5
		9	151
		10	146
		12	145,5
Essai n° 2 . . . .	0,4	0	187
		27	186
		43	185
		60	184
		76	183
		93	182
		120	181,5
		120	182,5 <sup>(1)</sup>
	0	125	182
		126	180
		127	175
		128	170
		129	169,5
		132	169
Essai n° 3 . . . .	4	0	218,5
		120	218,5
	0	120	219 <sup>(1)</sup>
		127	216
		128	212
		129	210
		130	209
		131	208,5

<sup>(1)</sup> Ces décalages sont dus aux pertes de charges créées par la circulation.

**Résultats des expériences.** — Nous avons opéré à des températures voisines de 500°. Le mélange gazeux réagissait après peu de temps, si on laissait les gaz au repos (essai 1). Par contre, si on mettait la pompe en mouvement ou il n'y avait plus de réaction du tout, ou alors elle avait subi un ralentissement considérable (essais 2 et 3). Mais dès qu'on arrêtait la pompe, la réaction s'effectuait au bout du délai observé dans l'essai 1.

Les expériences reproduites ici sont particulièrement nettes. En colonne 1 on a porté la vitesse linéaire du courant gazeux au niveau du catalyseur ; l'avancement de la réaction se traduit par une diminution de la pression.

**Conclusion.** — La réaction à l'étude présente une période d'induction initiale, c'est-à-dire que la vitesse, partant de zéro, croît, passe par un maximum, puis décroît. Une telle cinétique traduit généralement un mécanisme comportant formation progressive du produit actif, responsable de la réaction.

Si on admet ce mécanisme, on conçoit que, dans des gaz en mouvement, les particules actives ne puissent atteindre une concentration suffisante, puisque le balayage continu les déplace vers les parties froides du circuit. La réaction n'a donc pas lieu. L'interprétation ci-dessus ne contredit pas les explications données au début de ce chapitre. Elle n'en constitue au contraire qu'un cas particulier.

Il est par conséquent certain, quel que soit le mécanisme auquel il faille s'arrêter, que cette réaction comporté une partie homogène. Les expériences ultérieures préciseront ce point d'une façon quantitative.

## CHAPITRE II

### Principe de la méthode quantitative.

L'étude quantitative de réactions hétérogènes-homogènes a été effectuée dans un tube cylindrique que nous décrirons plus loin en détail ; le catalyseur est porté soit sur l'axe, soit sur les parois du cylindre, et on mesure les différences de température entre les parois et l'axe. C'est une étude calorimétrique : il s'agit en effet de savoir où s'est dégagée la chaleur et où et comment elle s'est dissipée.

Il se pose donc les trois problèmes suivants :

a) la chaleur de réaction est apparue soit dans le volume, soit sur le catalyseur ;

b) elle a pu :

servir à chauffer les gaz du cylindre réactionnel,

se dissiper perpendiculairement à l'axe ;

se dissiper parallèlement à l'axe.

c) les transferts de chaleur ont pu se faire par convection, par conductibilité ou par rayonnement.

L'expérience élimine deux de ces possibilités : les gaz ne s'échauffent que d'une façon absolument négligeable, et la convection est insignifiante.

Nous admettrons provisoirement, suivant en cela nos prédécesseurs (8), qu'il n'y a aucune perte de chaleur parallèlement à l'axe et que le transfert de chaleur par rayonnement est négligeable. Nous verrons plus loin que ces hypothèses de base ne sont guère vérifiées et nous les remplacerons par d'autres plus conformes aux faits.

Par hypothèse, la chaleur de réaction se dissipe donc perpendiculairement aux parois et cela uniquement par conductibilité.

Soit :

$aQ$ , la chaleur dégagée par seconde dans le volume, pour 1 cm de tube ;

$bQ$ , la chaleur dégagée par seconde sur l'axe, pour 1 cm de tube ;

$c$ , la conductibilité thermique des gaz ;

$T$ , la température absolue ;

$R$ , le rayon du cylindre réactionnel ;

$r$ , le rayon du protège-couple axial ;

$\Delta T$ , la différence de température entre les parois et le centre.

$Q$  désigne la chaleur totale dégagée dans 1 cm de tube. Mais  $a + b$  n'est égal à l'unité que s'il ne se dégage pas de chaleur sur les parois.

Considérons, à l'intérieur du tube, un cylindre de rayon  $\rho$ . La chaleur qui traverse la surface de ce cylindre est celle produite à l'intérieur dudit cylindre et est proportionnelle au gradient de température, à la conductibilité thermique du gaz et à l'aire de la surface :

$$\left. \begin{aligned} bQ + aQ \frac{\rho^2}{R^2} &= 2\pi\rho c \frac{dT}{d\rho} \\ dT &= \frac{bQ}{2\pi c} \frac{d\rho}{\rho} + \frac{aQ\rho d\rho}{2c\pi R^2} \\ \Delta T &= \frac{bQ}{2\pi c} \ln \frac{R}{r} + \frac{aQ}{4\pi c} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

**Premier cas : le catalyseur est porté sur l'axe.** — La chaleur dégagée sur le catalyseur est donc produite sur l'axe ; les parois par contre ne sont le siège d'aucun phénomène calorifique. Dans ces conditions  $b$  prend la valeur 1 —  $a$  et l'équation (1) devient :

$$\Delta T_{\text{axe}} = \frac{(1-a)Q}{2\pi c} \ln \frac{R}{r} + \frac{aQ}{4\pi c} \quad (2)$$



Si la réaction est purement homogène :  $a = 1$  et  $\Delta T_a = \frac{Q}{4\pi c}$ .

Si la réaction est purement hétérogène :  $a = 0$  et  $\Delta T_a = \frac{Q}{4\pi c} 2 \ln \frac{R}{r}$ .

La différence de température entre parois et axe est multipliée par  $2 \ln R/r$  quand on passe d'une réaction homogène à une réaction hétérogène.

**Deuxième cas : le catalyseur est déposé sur les parois**, puisqu'il ne se dégage aucune chaleur sur l'axe,  $b$  est nul et la relation (1) devient :

$$\Delta T_{\text{parois}} = \frac{aQ}{4\pi c}. \quad (3)$$

Si la réaction est homogène :  $a = 1$  et  $\Delta T_p = \frac{Q}{4\pi c}$ .

Si la réaction est hétérogène,  $a = 0$  et  $\Delta T_p = 0$ .

En rapprochant ces quatre résultats, on constate que, pour une réaction homogène, la différence de température entre parois et axe est indépendante de la position du catalyseur.

Afin de relier plus directement l'équation (1) aux données immédiates de l'expérience, nous allons introduire les grandeurs suivantes :

$q$  chaleur dégagée quand le nombre de moles varie d'une unité.

$V$  volume du cylindre réactionnel ;

$\Delta P$  variation de pression par seconde.

$\Delta N_T$  variation du nombre total de moles, par seconde.

$A$  constante des gaz parfaits, habituellement désignée par la lettre «  $R$  ».

$$Q = q \Delta N_T \frac{\pi R^2}{V}. \quad (4)$$

Si les volumes morts entre manomètre et four étaient inexistants l'application de la loi des gaz parfaits au volume réactionnel  $V$  donnerait :

$$\Delta N_T = \frac{\Delta P V}{A T}$$

$$Q = \frac{q \Delta P \pi R^2}{A T}.$$

En fait, l'expression de  $\Delta N_T$  est plus compliquée : nous montrerons plus loin, au chapitre V relatif aux mesures de pression que :

$$\Delta N_T = \frac{V \Delta P}{A T} \left[ 1 + \frac{T}{t V} \left( v_f + P_i \frac{\Delta v}{\Delta P} \right) \right]$$

où  $v_f$  et  $t$  désignent respectivement volume final et température des espaces morts, se trouvant à la température ambiante.

Nous inclurons le facteur de correction dans le terme  $\Delta P$ , que nous noterons  $\Delta P_c$  :

$$\Delta P_c = \Delta P \left[ 1 + \frac{T}{iV} \left( v_f + P_i \frac{\Delta v}{\Delta P} \right) \right].$$

Quant à la différence de température, elle est alors donnée par la relation (5) :

$$\Delta T = \frac{q\pi R^2 \Delta P_c}{AT4\pi c} \left( 2b \ln \frac{R}{r} + a \right).$$

Cette équation (5) montre que les variations de pression sont proportionnelles aux différences de température. Le rapport  $\Delta T/\Delta P$  est une grandeur indépendante de la vitesse de réaction. Sa détermination se fait expérimentalement, par la mesure des variations de pression et des différences de température correspondantes. Il suffit alors de connaître  $R$ ,  $r$ ,  $c$  et  $q$  pour être en mesure d'évaluer  $a$ , qui traduit le caractère homogène ou hétérogène de la réaction.

En principe, les deux séries de mesures — catalyseur sur parois ou catalyseur sur axe — fournissent donc, indépendamment l'une de l'autre, cette valeur de  $a$ . Il arrive cependant très souvent que la chaleur de réaction et surtout la conductibilité thermique soient mal connues, ou que la conductibilité varie au cours de la réaction, car les composés gazeux qui prennent naissance ont souvent des conductibilités différentes de celles des gaz initiaux.

Mais l'obstacle le plus sérieux à l'application directe de ces formules est ailleurs ; il tient à l'hypothèse de base que nous avons admise plus haut, et qui suppose que la chaleur s'évacue dans une direction perpendiculaire à l'axe et par conductibilité uniquement. Un calcul sommaire montre l'importance du rayonnement dans les transferts de chaleur, dès les températures de  $400^\circ$ - $500^\circ$  ; par ailleurs on ne peut éviter toute déperdition calorifique par les bords. Pour tenir compte de ces deux facteurs, l'un et l'autre difficilement évaluables, nous avons tout en conservant nos formules, introduit un coefficient de correction  $K$ , supérieur à l'unité et défini par la relation :

$$\Delta T_{\text{calc}} = \frac{1}{K} \Delta T_{\text{mes}}.$$

Les équations (2) et (3) deviennent alors :

$$\Delta T_a = \frac{Q}{4\pi cK} \left( a + 2l - a \ln \frac{R}{r} \right) \quad (2)$$

$$\Delta T_p = \frac{Q}{4\pi cK'} a. \quad (3)$$

Ce sera une bonne approximation d'admettre que dans les deux séries de mesure — catalyseur sur parois ou catalyseur sur axe — les facteurs  $K$  et  $K'$  sont égaux plutôt que de négliger purement et simple-

ment rayonnement et déperdition latérale; et nous verrons que cela rend possible des déterminations quantitatives.

En formant le rapport de (2) sur (3), on arrive en effet à une relation qui permet le calcul de  $a$ , facteur d'homogénéité :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\Delta T_a}{\Delta T_p} &= \frac{(1-a)2\ln \frac{R}{r} + a}{a} \\ a &= \frac{2\ln \frac{R}{r} \Delta T_p}{\Delta T_a - \Delta T_p + 2\ln \frac{R}{r} \Delta T_p} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Cette équation qui ne fait plus intervenir ni  $q$ , ni  $c$ , permet la détermination de l'ordre de grandeur de  $a$  par la comparaison des deux séries de mesures, et ne nécessite que la connaissance des dimensions du vase réactionnel.

### CHAPITRE III

#### Préparation et purification des matières premières. Appareillage.

1. **Préparation et purification des matières premières.** — Nous avons besoin, dans nos essais, d'oxygène, d'oxyde de carbone, d'anhydride sulfureux et d'alumine.

a) L'OXYGÈNE provient de bouteilles à oxygène comprimé, il est séché par passage dans un piège refroidi à  $-80^\circ$  grâce au mélange neige carbonique-acétone. Les traces d'azote qu'il contient (1,5 p. 100) ne sont guère gênantes, étant donné que la conductibilité thermique de l'azote est, à toutes températures, très voisine de celle de l'oxygène.

b) L'OXYDE DE CARBONE est préparé par décomposition d'acide oxalique. L'acide oxalique commercial, qui cristallise avec deux molécules d'eau, est préalablement séché à l'étuve vers  $110^\circ$ . Dans cette opération, on perd une partie du produit par sublimation; elle est néanmoins indispensable à cause des grandes quantités d'eau libérées par mole d'oxyde de carbone et qui, rapidement, boucheraient les pièges destinés à les arrêter :



L'acide oxalique séché est mélangé à de l'alumine et introduit dans une cornue où il se décompose vers  $100^\circ$ - $150^\circ$ . L'alumine, en fixant l'eau,

abaisse la température de décomposition et évite ainsi la distillation de l'acide vers les parties froides de l'appareil.

Le gaz carbonique et l'eau sont retenus dans deux pièges refroidis à la température de l'air liquide. L'appareil est obligatoirement muni d'un manomètre placé entre la cornue à acide oxalique et les pièges, et qui constitue une soupape pour les cas assez fréquents où les pièges se bouchent.

A la place d'acide oxalique, on pourrait être tenté d'utiliser des oxalates; ces sels ont l'avantage de libérer moins d'eau, l'oxyde métallique remplaçant une molécule d'eau.

Mais leur emploi présente des inconvénients plus graves. L'oxalate de calcium, que nous avons expérimenté, ne se décompose qu'à une température voisine de la température de ramollissement du pyrex. De plus, il contient, à 120° encore, une molécule d'eau de constitution, et ne se déshydrate complètement que vers 200°-250°; or, aux températures où s'opère la décomposition, l'eau réagit avec l'oxyde de carbone pour donner de l'hydrogène qui ne sera pas arrêté par les pièges :



Il faut donc, au préalable, soigneusement sécher le produit : nous avons effectivement dû constater que certains de nos échantillons d'oxyde de carbone contenaient jusqu'à 30 p. 100 d'hydrogène.

Le contrôle de la pureté de CO se fait par le réactif dit de Lebeau-Bedel qui est préparé par dissolution de  $\text{Cu}_2\text{O}$  et de  $\beta$ -naphtol dans de l'acide sulfurique concentré. Le taux d'impuretés du gaz en provenance de l'acide oxalique est inférieur au millième.

c) L'ANHYDRIDE SULFUREUX, livré en siphon, est débarrassé de l'eau et du gaz carbonique éventuel par distillations successives. On condense à  $-80^\circ$  les gaz qui s'évaporent d'un récipient se trouvant préalablement à la même température, puis abandonné à lui-même. Le jeu antagoniste du refroidissement par distillation et du réchauffement au contact de l'air ambiant, maintient ce récipient à une température supérieure à  $-72.07^\circ$ , point de fusion de  $\text{SO}_2$ . Il est, en effet, indispensable de travailler en milieu liquide, si on veut lui assurer l'homogénéisation nécessaire à l'efficacité de la distillation. On sépare les têtes et les queues, éliminant le gaz carbonique éventuel et l'eau, en n'hésitant pas à sacrifier ainsi la moitié du gaz initial.

La marche de l'opération est suivie par contrôle des pressions partielles de l'anhydride sulfureux aux températures de  $-80^\circ$  et du point triple ( $-72.07^\circ$ ).

*Le dosage et la préparation* du mélange gazeux se font dans un ballon qu'on remplit successivement d'anhydride sulfureux et d'oxyde de carbone aux pressions désirées, le rapport des pressions fournissant les concentrations respectives des deux gaz. L'anhydride, qui a été intro-

duit en premier lieu, est condensé dans un piège annexe d'un volume très faible, puis revolatilisé dans le ballon rempli d'oxyde de carbone.

On a pris soin de placer la sortie du petit piège au sommet du ballon, afin d'accélérer le mélange de  $\text{SO}_2$  lourd et de  $\text{CO}$  léger par gravité (fig. 1).

L'alumine est précipitée d'une solution de sulfate d'aluminium par une solution de carbonate de soude. Elle est soigneusement lavée, jusqu'à élimination des ions  $\text{SO}_4^{2-}$ .

2. *L'appareillage* (fig. 1). — Il comprend essentiellement le cylindre réactionnel placé dans un four Chevenard et relié à un manomètre

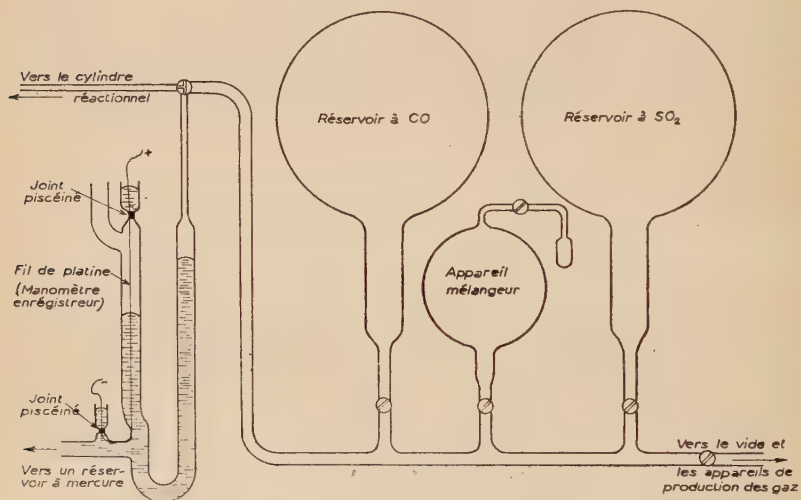


FIG. 1.

enregistreur. Les températures, repérées par un couple, sont mesurées par un potentiomètre de haute précision. Les appareils de vide comprennent pompe à palette, pompe à diffusion et pompe à chute de mercure pour les cas où on veut recueillir les gaz ; enfin l'indispensable jauge de MacLeod.

LE CYLINDRE RÉACTIONNEL (fig. 2) est traversé par deux couples, l'un central, l'autre latéral, dont les soudures se trouvent dans un même plan perpendiculaire à l'axe. Les tubes protège-couple présentent, au niveau du cylindre, une partie étirée, de diamètre aussi faible que possible (1 mm). Les joints entre tube protège-couple et prolongements latéraux du cylindre sont en piscine. On a préféré cette disposition au



joint verre-verre très difficile à réaliser entre des tubes aussi fins ; la solution du joint pisciné est d'ailleurs d'autant plus agréable qu'on est contraint à des échanges fréquents, étant donné la fragilité des couples et des tubes protège-couple et la nécessité de souvent modifier le dépôt de catalyseur porté sur le protège-couple axial.

Les tubes de protection des couples coulissent aussi faiblement que

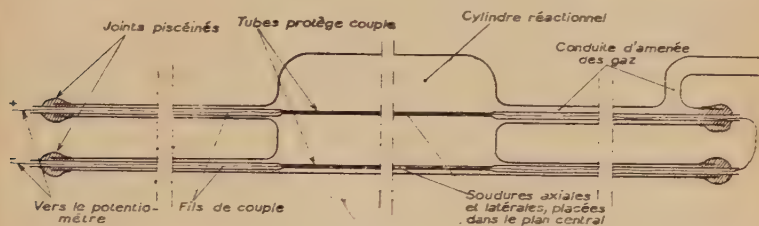


FIG. 2.

possible dans les tubes latéraux du cylindre, afin de réduire au minimum les volumes morts. Une exception est faite en faveur d'un des tubes centraux où l'espace intertube sert de conduite de communication entre four et manomètre.

LE PROBLÈME DE LA FIXATION DU CATALYSEUR SUR UNE SURFACE EN PYREX a été résolu de façons différentes pour l'alumine et le cuivre.

*Alumine.* — Une suspension d'alumine est mise au contact de la surface à recouvrir ; puis on laisse sécher la surface, en la tournant continuellement. L'alumine adhère au pyrex dès que l'eau s'est évaporée. Le dépôt est assez fragile et ne résiste pas au grattage ; il faut donc le manipuler avec précaution.

Ces dépôts étaient toujours très fins, surtout ceux réalisés sur les parois du cylindre. Nous n'avons jamais mesuré leur épaisseur, mais le fait qu'on voyait parfaitement au travers, en tenant le tube vers l'intérieur de la pièce, peut constituer une indication approximative.

*Cuivre.* — Le dépôt de cuivre est tout à la fois plus long à réaliser et plus solide à l'usage. Un tube en pyrex est rendu conducteur par argenture, puis est recouvert de cuivre par électrolyse. Le verre est préalablement nettoyé par action du mélange sulfochromique. L'argent est précipité d'une solution de nitrate d'argent ammoniacal par du glucose. L'électrolyte est du sulfate de cuivre en solution sulfurique, l'anode annulaire en cuivre, entourant le tube argenté. Dans les conditions où nous avons opéré (200 g de sulfate de cuivre par litre, 5 g d'acide sulfurique par litre, densité de courant : 5 ampères par décimètre carré) on obtient un dépôt cristallin et très dur.

Le succès de l'opération est essentiellement fonction de la propreté du tube soumis à l'argenture. Si le nettoyage a été insuffisant, le dépôt d'argent, apparemment solide, se disloque dès qu'il se charge de cuivre.

*Four.* — Le chauffage du cylindre réactionnel est assuré par un four électrique, type Chevenard, à régulation dilatométrique. La tige de régulation, placée au voisinage de l'enroulement, est séparée de l'enceinte chauffée par un réfractaire en quartz; moyennant entre régulation et tube de réaction, l'inertie supplémentaire que constitue un cylindre en acier de 10 mm d'épaisseur, les variations de température en un point déterminé n'excèdent pas, pour des périodes de l'ordre d'une demi-heure à une heure, le  $1/20$  de degré. L'inconvénient mineur de cet avantage est la lente mise en équilibre du four.

Remarquons de suite que ces faibles variations de température ne se répercutent pas sur la différence de température entre couple latéral et axial, à cause de la faible inertie calorifique de la couche gazeuse qui sépare les deux soudures.

## CHAPITRE IV

### Mesure des différences de température et des variations de pression.

La difficulté des mesures à effectuer réside essentiellement dans le fait qu'elles doivent se faire simultanément, ou du moins à des instants tellement rapprochés que l'interpolation devienne sûre et facile. Initialement nous avons résolu la question en faisant appel à nos camarades de laboratoire, puis disposant d'un potentiomètre enregistreur, nous avons enregistré les pressions. Il pourrait sembler plus logique d'enregistrer les températures, où il suffirait de réunir les deux branches du couple au potentiomètre; mais outre que les mesures de pression nous ont paru plus délicates, il nous eût été impossible d'utiliser le potentiomètre pour des mesures de f. e. m. de couple. Son échelle la plus sensible allant de 0 à 5 millivolts par bonds de 50 microvolts ce qui est tout à fait insuffisant pour nos faibles différences de température.

1. *Mesure des différences de température.* — Nous avons fait usage d'un couple chromel constantan, qui a, dans le domaine qui nous intéresse, une sensibilité environ double de celle du couple chromel alumel, soit 78 microvolts au lieu de 42 microvolts par degré, à 500°.

La branche en constantan est facilement oxydable; sa reproductibilité n'est pas parfaite; les couples que nous avons successivement utilisés

avaient à 500° des f. e. m. différant de 150 microvolts au plus, ce qui équivaut à une erreur de  $150 : 35\,000 = 0,4$  p. 100. Il est inutile d'insister sur l'insignifiance de tels écarts dans nos mesures de différences de température.

La réalisation de la soudure au chalumeau gaz-oxygène est peut-être légèrement plus délicate que pour le chromel-alumel, autre conséquence de l'oxydabilité du constantan.

Les différences de température entre les deux soudures du couple se traduisent par des f. e. m. qui ont parfois atteint 100 microvolts, mais elles étaient en général de l'ordre de 20 à 50 microvolts, pour descendre de temps à autre jusqu'à 3 microvolts. L'échelle la plus sensible de notre potentiomètre allait de 0 à 21 110 microvolts par bonds de 1 microvolt. Il lui était adjoint un galvanomètre dont la sensibilité était de  $40 \cdot 10^{-9}$  amp/mm et qui permettait, pour les f. e. m. pas trop fortes, d'apprécier  $1/4$  de microvolt.

**2. Mesure des pressions.** — Nous avons exposé plus haut les raisons qui nous ont amené à enregistrer les pressions. Le principe de la méthode mise en œuvre est classique : un fil de platine tendu à l'intérieur d'une des branches du manomètre voit sa résistance apparemment diminuer, à mesure que le mercure le recouvre. Il suffit de mesurer cette résistance en intercalant le fil de platine dans un pont de Wheatstone déséquilibré ; la f. e. m. de déséquilibre, mesurée au potentiomètre enregistreur, est fonction de la résistance du fil.

#### SCHÉMA DE PRINCIPE

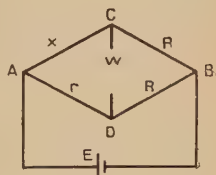
Soit :

$x$ , la résistance du fil de platine ;

$r$ ,  $R$ ,  $R$  les autres résistances du pont ( $BC = DC$ ) ;

$E$ , la f. e. m. de l'accumulateur d'alimentation ;

$w$ , la f. e. m. de déséquilibre, enregistrée au potentiomètre.



On obtient par application de la loi de Joule :

$$w = \frac{ER(x - r)}{R^2 \left( 1 + \frac{x + r}{R} + \frac{xr}{R^2} \right)}$$

et puisque  $R$  est environ 200 fois plus grand que  $x$  ou  $r$  qui sont du même ordre de grandeur :

$$w = \frac{E}{R} (x - r) \quad (7)$$

et :

$$\Delta w = \frac{E}{R} \Delta x. \quad (8)$$

Les relations (7) et (8) autorisent les conclusions suivantes :

a) Les mesures sont d'autant plus sensibles que  $R$  est plus petit ou  $E$  plus grand.

b) La résistance  $r$  permet de déplacer l'échelle des f. e. m. d'une quantité égale à  $\frac{E}{R} r$ . Cette propriété est précieuse puisqu'elle constitue en somme une méthode de déplacement du zéro. Si on veut conserver à la mesure une sensibilité intéressante, on est amené à se servir couramment de ce facteur, pour ramener la f. e. m. dans les limites de l'appareil enregistreur.

*Réalisation.* — Le fil en platine est tendu dans la branche à l'air libre d'un manomètre en U. En employant un manomètre à double branche, on diminue au départ la sensibilité de moitié, puisque pour une même variation de pression, le manomètre à tube plongeant déplace son niveau de mercure d'une hauteur double. Mais, pour diverses raisons, nous avons été obligé d'avoir recours à ce modèle de manomètre : elles tiennent toutes au fait qu'il serait plus délicat d'installer le fil de platine dans la branche du manomètre qui est en relation avec les pressions à mesurer.

a) Action possible de gaz tels que l'anhydride sulfureux, l'oxysulfure de carbone ou le soufre.

b) Réalisation plus difficile des sorties de courant, car elles doivent tenir le vide.

c) A basse pression, la déperdition de la chaleur produite par effet Joule dépend de la pression : il en sera donc de même de la résistance du fil de platine.

La branche utile du manomètre est conçue de façon à faciliter le centrage du fil de platine. Les contacts électriques sont assurés, au niveau inférieur communiquant avec la source de courant par un fil en acier inoxydable, au niveau supérieur par un godet de mercure formé par un rétrécissement du tube manométrique, rempli de piscéine. Ces contacts à allure compliquée sont rendus nécessaires par l'inaptitude du platine à la soudure à l'étain.

Le potentiomètre enregistreur provient de la Maison Philips. Il mesure les f. e. m. selon la méthode d'opposition ; le courant résiduel de déséquilibre, amplifié, actionne et met en position d'équilibre le chariot porte-stylet. Nous y avons utilisé l'échelle 0.5 mV des vitesses de déroulement du papier de 2 000 ou 1 200 mm/heure.

Le dispositif que nous utilisions habituellement avait une sensibilité

telle qu'un déplacement de 4 à 5 cm de l'aiguille du potentiomètre correspondait à une variation de pression de 1 cm de mercure.

CORRECTIONS POUR LE MANOMÈTRE. — La variation de pression dans l'ensemble tube réactionnel-manomètre est inférieure à la variation de pression que subiraient les gaz s'ils étaient, en totalité, soumis à la réaction. Cette variation de pression ne dépend donc pas uniquement de la vitesse de réaction : nous allons évaluer les autres facteurs qui interviennent et indiquer les aménagements qui permettent d'en diminuer la portée.

Soit :

$P$ , pression ;

$V$ , volume porté à la température  $T$  du four ;

$v$ , volume porté à la température  $t$  ambiante ;

$N$ , nombre de moles à l'intérieur du four ;

$n$ , nombre de moles à l'extérieur du four.

La loi des gaz parfaits s'exprime par :

$$\frac{PV}{AT} = N. \quad (9)$$

$$\frac{Pv}{At} = n. \quad (10)$$

$V$  volume intérieur au four reste constant, tandis que  $v$  varie par suite du déplacement du niveau de mercure. Posons :

$$v = v_f + Cte (P - P_f)$$

l'indice  $f$  caractérisant les conditions à la fin de l'expérience. Si nous tenons compte des conditions initiales, nous trouvons pour la constante la valeur :  $\Delta v : \Delta P$ ,  $\Delta v$  et  $\Delta P$  désignant des variations concomitantes des grandeurs  $v$  et  $P$  (par exemple :  $\Delta v = v_i - v_f$ ,  $\Delta P = P_i - P_f$ ) :

$$v = v_f + (P - P_f) \frac{\Delta v}{\Delta P}. \quad (11)$$

(9) (10) et (11) donnent alors :

$$\left. \begin{aligned} N + n &= \frac{P}{A} \left[ \frac{V}{T} + \frac{v_f}{t} + \frac{\Delta v}{t \Delta P} (P - P_f) \right] \\ \frac{ATd(N + n)}{V} &= dP \left[ 1 + \frac{T}{tV} (v_f + (2P - P_f) \frac{\Delta v}{\Delta P}) \right] \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Nous avons vu plus haut (équation 4) que la grandeur intervenant dans nos équations est justement la variation du nombre total de moles par unité de volume intérieur au four ; elle est proportionnelle aux deux membres de la relation (12).



Notre facteur de correction a donc pour valeur :

$$F = 1 + \frac{T}{tV} \left[ v_f + (2P - P_f) \frac{\Delta v}{\Delta P} \right].$$

En remplaçant  $2P$  par  $P_i + P_f$ , approximation qui se justifie amplement on obtient :

$$F = 1 + \frac{T}{tV} \left( v_f + P_i \frac{\Delta v}{\Delta P} \right).$$

Cette formule appelle les remarques suivantes :

a)  $F$  est d'autant plus important que  $T$  est plus grand. Toutes choses égales par ailleurs, les expériences d'oxydation du cuivre à  $380^\circ$  sont moins sujettes à correction que les réactions entre  $\text{CO}$  et  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{O}_2$  effectuées respectivement à  $500^\circ$  et  $550^\circ$ .

b)  $F$  décroît quand  $V$  croît. On est limité dans les dimensions du cylindre réactionnel par des considérations d'homogénéité de la température.

c) On a intérêt à éliminer au possible les volumes morts. Sur notre appareil, un capillaire reliait volume réactionnel au manomètre.

Mais il est encore plus important de réduire au minimum les volumes morts situés aux abords directs du four, car leur température est mal définie entre la température du four et la température ambiante.

d) Quand les branches du manomètre prennent des diamètres de plus en plus gros, le rapport  $\Delta v : \Delta P$  croît en conséquence. Or, ce sont précisément là des conditions nécessaires à une facile lecture des pressions : si ces tubes manométriques deviennent fins, le mercure s'accroche trop aux parois du verre.

On adoptera donc une solution de compromis ; nous avons choisi des tubes dont les diamètres intérieurs étaient compris entre 4,5 et 6 mm.

$F$  est un facteur important ; il peut facilement atteindre 1,4 à 1,5 quand on ne prend aucune précaution de montage. Dans nos essais il oscillait aux alentours de 1,1.

## CHAPITRE V

### Résultats des mesures.

Nous allons à présent, avant d'aborder l'étude d'une réaction à mécanisme mixte, en quelque sorte étalonner notre appareil au moyen de réactions purement hétérogènes ou purement homogènes.

1. *Oxydation du cuivre par l'oxygène.* — Cette réaction n'est pas une réaction catalytique. Nous l'avons choisie parce qu'elle constitue une

réaction purement hétérogène, c'est-à-dire où toute la chaleur se dégage sur le catalyseur.

Le cuivre était porté sur un tube en verre, engagé dans l'axe du cylindre réactionnel. Nous avons déterminé les valeurs expérimentales de  $\Delta T$ , différence de températures entre l'axe et les parois. La confrontation de ces résultats fournit la valeur de  $K$ , coefficient tenant compte des pertes de chaleur latérales.

La détermination de  $\Delta T$  théorique exige la connaissance de la chaleur de réaction ( $q$ ) et de la conductibilité thermique ( $c$ ).

a) CHALEUR DE RÉACTION. — Le cuivre réagit sur l'oxygène en formant les deux oxydes,  $\text{CuO}$  et  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Valensi (réf. 10) a montré que tant qu'il subsistait du cuivre en excès, les proportions respectives de  $\text{CuO}$  et  $\text{Cu}_2\text{O}$  formées à chaque instant ne dépendaient ni du degré d'avancement de la réaction, ni de la pression d'oxygène, mais uniquement de la température. Cela permet de calculer la chaleur de réaction, les données numériques étant les suivantes :

Chaleur de formation de  $\text{CuO}$  :  $2\text{Cu} + \text{O}_2 = 2\text{CuO} + 75\,000.$

Chaleur de formation de  $\text{Cu}_2\text{O}$  :  $4\text{Cu} + \text{O}_2 = 2\text{Cu}_2\text{O} + 81\,600.$

Proportion de  $\text{Cu}_2\text{O}$  à  $380^\circ$ , température de réaction : 10 p. 100.

On en déduit la chaleur de réaction :

$$75\,000\,90 + 81\,600\,10 = 75\,600\,100.$$

b) LA CONDUCTIBILITÉ DE L'OXYGÈNE. — Elle a été déterminée de deux façons différentes ;

— par extrapolation des valeurs expérimentales (réf. 11), au moyen de la relation approximative  $\text{Log } c = C \text{ Log } T$ .

Nos données sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

T absolues . . .	93	123	173	223	273	293	323	373
$c$ ( $10^4$ C. G. T.).	0,20	0,28	0,39	0,49	0,58	0,62	0,68	0,76

On en déduit la valeur de :  $1,22 \cdot 10^{-4}$  cal/cm.sec.deg.

En supposant que le nombre de Prandt,  $C_p \cdot v/c$  soit une constante indépendante de la température et de la pression :

Chaleur spécifique ( $C_p$ ) . . .	0,247 cal/g.deg
Viscosité ( $v$ ) . . . . .	0,035 centipoises
Nombre de Prandt . . . . .	0,74 (réf. 12).

Cette détermination conduit au chiffre de  $1,19 \cdot 10^{-4}$ .

La concordance entre les deux résultats est bonne. Nous adopterons la valeur moyenne, soit  $1,20 \cdot 10^{-4}$ . La valeur correspondant de  $\Delta T$  est de  $6^\circ$ , alors que les valeurs expérimentales sont de  $3^{\circ}54$ ,  $3^{\circ}27$ ,  $3^{\circ}26$ ,

3<sup>o</sup>12 pour quatre expériences différentes, le domaine des vitesses allant de 0,1 à 0.006 mm de variation de pression d'oxygène par seconde.

Le désaccord est important, ce qui démontre l'importance du rayonnement et des pertes calorifiques par les bords. Le facteur K, défini plus haut, prend la valeur  $6/3,30 = 1,85$ .

**2. Oxydation de l'oxyde de carbone par l'oxygène.** — L'oxydation de l'oxyde de carbone par l'oxygène est, en l'absence de tout catalyseur, une réaction très lente. Mais il suffit de saturer les gaz de vapeur d'eau pour obtenir, à 550° aux températures limites d'emploi du pyrex, des variations de pression mesurables. On est d'ailleurs tenu à ne pas trop approcher les conditions stœchiométriques, car le mélange gazeux devient alors explosif. Comme nous l'avons indiqué plus haut, cette réaction nous a intéressé, parce qu'elle est purement homogène et permet, comme l'oxydation du cuivre par l'oxygène, d'étudier les facteurs physiques d'écoulement de la chaleur.

Voici les données numériques relatives à ces expériences :

— Chaleur de réaction :  $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 135\,000$  ;

— La conductibilité du mélange est calculée, en supposant que cette propriété soit additive. Ce calcul ne donne généralement que des résultats médiocres. Dans le cas présent il est satisfaisant, étant donné que oxygène, gaz carbonique, oxyde de carbone et vapeur d'eau ont des conductibilités voisines.

Ces conductibilités sont encore déterminées au moyen du nombre de Prandt.

	$\nu$	$C_p$	$C_p \cdot \nu \cdot c$	$c$
Oxygène . . . . .	0,041	0,26	0,74	1,44
Oxyde de carbone . . . . .	0,036	0,27	0,74	1,32
Gaz carbonique . . . . .	0,036	0,28	0,80	1,24
Eau . . . . .	0,051	0,29	0,78	1,90
				(réf. 12)

Au cours de la réaction, la conductibilité du mélange varie peu, d'une part parce que le gaz carbonique a une conductibilité très voisine de celle des gaz qu'il remplace, d'autre part parce que les variations de pression enregistrées ne représentent qu'une faible partie de la réaction complète.

La valeur théorique de  $\Delta T$  ainsi calculée est de 1°37 alors que l'expérience fournit une valeur moyenne de 0° 235 ; ce qui conduit à un facteur K égal à  $1,37/0,235 = 5,85$ .

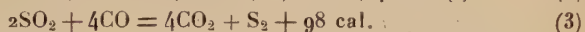
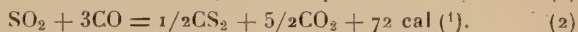
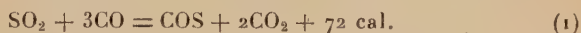
Ces données valeurs de K à 380° et à 550°, nous permettront d'inter-

prêter les chiffres expérimentaux que nous obtiendrons dans la réaction hétérogène-homogène que nous allons étudier à présent.

3. *Oxydation de l'oxyde de carbone par SO<sub>2</sub> sur alumine.* — Nous nous étions proposé d'étudier la réaction entre oxyde de carbone et anhydride sulfureux ; et plus spécialement de déterminer les parts homogène et hétérogène de cette réaction catalytique. Les expériences préliminaires, sur l'oxydation du cuivre et de l'oxyde de carbone, n'avaient d'autre intérêt que le contrôle des propriétés physiques — calorimétriques — du dispositif expérimental.

Comme précédemment, nous calculerons les valeurs théoriques des différences de température et les confronterons avec les résultats expérimentaux.

a) CHALEUR DE RÉACTION. — Quand on fait agir, à 500°, l'oxyde de carbone sur l'anhydride sulfureux, on recueille un mélange gazeux complexe comprenant CO<sub>2</sub>, COS, S<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub> ; on peut représenter ces phénomènes par trois équations :



Deux de ces réactions ont la même chaleur de réaction ; la transformation (3), par contre, est sensiblement plus exothermique.

Expérimentalement (1) et (2) ne se distinguent pas facilement l'une de l'autre, étant donné qu'elles présentent la même contraction et que, oxysulfure et sulfure de carbone sont des gaz très voisins. Il n'en est pas de même pour (3), où la contraction est plus faible et où il se forme du soufre.

Dans nos essais, faits avec des mélanges stœchiométriques par rapport aux équations (1) et (2) et sous des pressions de 150 à 200 mm de mercure environ, nous avons observé des contractions très voisines de celles prévues par ces équations ; certes il se forme un peu de soufre, qui, en fin d'expérience, au moment où on vide l'appareil, vient se déposer à la sortie du four, et est gênant parce qu'il finit par envahir le manomètre et rendre le remplacement du mercure indispensable.

Nous avons cependant négligé toute correction, faible et nécessairement mal connue, et conservé la valeur de 72 kilocalories.

Signalons encore que Klemenc (réf. 13) effectuant les calculs de l'équilibre pour des conditions très semblables aux nôtres, soit à 500°,

---

(1) Pendant la réaction le soufre reste à l'état gazeux, car il ne parvient pas à diffuser vers l'extérieur, à travers les tubes de communication cylindre-manomètre d'un diamètre trop faible.

ous pression normale et avec des proportions de  $3\text{CO}$  pour  $\text{ISO}_2$  ( $\text{CO}/\text{SO}_2 = 3$ ) conclut à une prédominance à 94 p. 100 de la réaction (1).

La détermination de la conductibilité thermique du mélange réactionnel est faite selon les principes appliqués plus haut, pour l'oxygène et le mélange  $\text{CO} + \text{O}_2$ . Nous avons admis qu'elle restait constante au cours de la réaction : oxyde de carbone et gaz carbonique ont en effet une conductibilité voisine et pour l'oxysulfure de carbone on manque de toute donnée.

	$\nu$	$C_p$	$C_p \cdot \nu / c$	$c$
Gaz carbonique :	0,034	0,28	0,80	1,19
Oxyde de carbone :	0,035	0,27	0,74	1,27
Anhydride sulfureux	0,028	0,295	0,80	0,68 (réf. 12)

La conductibilité du mélange se calcule par l'équation suivante :

$$3/4c_{\text{CO}} + 1/4c_{\text{SO}_2} = 1,12.$$

Les rayons respectifs du cylindre réactionnel et du protège-couple axial sont de 16 et 0,6 mm. Nous rassemblons dans un tableau les différences de température calculées avec ces données, et en supposant successivement que la réaction est complètement hétérogène, puis complètement homogène.

	Hétérogène	Homogène
Catalyseur sur parois . . .	0°	0°85
Catalyseur sur axe . . .	5°58	0°85

4. **Résultats expérimentaux.** — Nous n'avons pas étudié la cinétique de notre transformation. Il n'est néanmoins pas superflu de donner quelques précisions à ce sujet.

La réaction présente une période d'induction, de durée variable comprise entre quelques secondes et 1 ou 2 heures. La vitesse de réaction, très lente au départ, croît de plus en plus rapidement, et retombe presque instantanément à zéro au moment où les produits gazeux ont complètement réagi. La transformation de 90 à 95 p. 100 du mélange gazeux ne dure que quelques minutes, 10 au maximum.

Cette période d'induction, ainsi que la vitesse maximum de réaction, dépendent de la quantité de catalyseur présente. En absence d'alumine,



la réaction a lieu, mais elle n'est totale qu'au bout de 24 heures environ. En accroissant l'épaisseur de la couche d'alumine, on accélère la transformation de sorte qu'en jouant sur ce facteur, on réussit, dans une certaine mesure, à se placer dans un domaine cinétique choisi à l'avance de façon à pouvoir effectuer simultanément des déterminations de différence de température et de variation de pression.

Signalons enfin que tout nouveau catalyseur avait au premier essai une période d'induction particulièrement importante, mais ne présentait plus, dès le second essai, aucune variation sensible d'activité, et cela pendant des mois d'utilisation.

Voici maintenant nos résultats expérimentaux :

En première ligne, les variations de pression (corrigées) en dixièmes de millimètre de mercure par seconde.

Dans les autres lignes, le rapport  $\Delta T/\Delta P$ . Comme  $\Delta T$  est exprimé en microvolts et  $\Delta P$  en dixièmes de millimètre de mercure par seconde,  $\Delta T/\Delta P$  a pour unité le (microvolt) (seconde) (millimètre)<sup>-1</sup> (10)<sup>-1</sup>.

#### CATALYSEUR SUR AXE

0,5-0,6	0,6-0,7	0,7-0,8	0,8-0,9	0,9-1	1,1-1	1,1-1,2	1,2-1,4
31,4	36,3	36,6	44,4	64,6			
35,8	36,2	36,9	39,9	51,4	62,9		
34,3	35,6	39,2	40,9	51,7	62	67,4	
47,6	50,7	63,9	81,5				
30	34,8	37,8	39,5	42,6	53,7	61,5	70,2
—	30,3	33,6	34,6	40,8	45,7	50,7	57,7
—	31,2	32,8	34,6	36,5	41,9	50	62,1

#### CATALYSEUR SUR PAROIS

0,2-0,4	0,4-0,6	0,6-0,8	0,8-1,0	1-1,5	1,5-2	2-3
—	9,0	—	8,2	8,2	7,3	6,2
—	8,7	—	8,2			
—	8,0	—	8,0	8,4	8,5	7,4
—	10,1	—	7,9	8,8	6,6	
—	10,2	—	9,7	8,7	8,2	
—	10,4	—	9,4	10,1	8,1	6,1
—	9,4	10	10,4	9,3	8,0	
9,5	—	8,6	—	7,3		
12	10,7	—	10	—	7,1	
10,7	10,7	—	10,4	8,0		
13	—	9,6	9,6	9,0	8,4	
9,9	11,2	—	8,7	8,6	7,8	
10,9	—	10,7	9,3	8,5	7,9	7,4
—	—	—	8,9	8,8	8,7	7,3

Le rapport  $\Delta T/\Delta P$  a été appelé : « différence de température standard » ; cette différence de température résulterait d'une réaction se faisant avec une variation de pression de 1/10 de millimètre de mercure par seconde.

Comme on peut le constater, toutes ces réactions ont des vitesses maxima voisines. Afin de les rendre comparables, nous avons introduit une grandeur que nous appellerons « vitesse relative » et qui est égale au rapport entre  $\Delta T$  observé et  $\Delta T$  maximum observé. On arrive ainsi aux tableaux suivants, dans lesquels nous avons calculé des moyennes qui nous serviront à la détermination du degré d'homogénéité de la réaction.

#### CATALYSEUR SUR PAROIS

Vitesse relative	0,2-0,4	0,4-0,6	0,6-0,8	0,8-1
Différences de température standard	—	8,7	—	8,2
	10,1	7,9	8,8	6,6
	10,2	9,7	8,7	8,2
	10,4	9,5	10,1	7,1
	9,7	10,4	9,3	8,0
	9,5	—	8,6	7,3
	12	10,7	10,0	7,7
	10,7	10,4	7,9	—
	13	9,6	9,0	8,4
	10,5	8,7	8,6	7,8
	10,8	9,3	8,5	7,6
	—	8,9	8,7	7,3
	10	8,2	8,2	6,8
	8,1	8,4	8,5	6,9

#### CATALYSEUR SUR AXE

Vitesse relative	0,2-0,4	0,4-0,6	0,6-0,8	0,8-1
Différences de température standard	34,8	44,4	57,2	72
	36	38,4	51,3	62,9
	41,1	50,9	63,8	81,5
	37,4	46,5	59,3	70,2
	32	37,7	45,7	54,2
	33,8	44,4	56,7	64,5
	36,4	43,8	56,6	64,7

Les valeurs moyennes sont rassemblées dans le tableau suivant; la transformation des microvolts en degrés y est effectuée.

Vitesses relatives		0,2-0,4	0,4-0,6	0,6-0,8	0,8-1
Catalyseur sur parois	$\mu V$ . . . degrés . . .	10,4 0°133	9,18 0°117	8,85 0°113	7,48 0°096
Catalyseur -sur axe	$\mu V$ . . . degrés . . .	35,9 0°458	43,7 0°558	55,8 0°714	67,1 0°858

Les formules qui nous permettront de déterminer le degré d'homogénéité de la réaction ont été établies au chapitre III.

L'équation (6) fait appel aux deux séries de mesures, catalyseur sur parois et catalyseur sur axe :

$$a = \frac{2 \ln \frac{R}{r} \Delta T_p}{\Delta T_a - \Delta T_p + 2 \ln \frac{R}{r} \Delta T_p} \quad (6)$$

On peut également appliquer les formules (2) et (3):

$$\Delta T_p = \frac{aQ}{4\pi cK} \quad (2)$$

$$\Delta T_a = \frac{(1-a)Q}{4\pi cK} 2 \ln \frac{R}{r} \quad (3)$$

à condition toutefois de connaître K, le facteur de correction défini plus haut comme rapport entre valeurs théoriques et expérimentales des différences de température.

Or, les conditions dans lesquelles nous avons opéré les oxydations du cuivre et de l'oxyde de carbone sont semblables aux conditions de réaction observées pour la présente réaction; seule diffère la température.

En assimilant la fonction  $K = f(t)$  à une droite dans le domaine de 380° à 550°, on obtient pour  $K_{500}$  la valeur 4,66 ( $K_{380} = 1,83$ ;  $K_{550} = 5,85$ ).

Nous avons rassemblé dans un tableau les résultats des trois séries de détermination. L'accord est satisfaisant, vu le genre de correction employé pour les nombres des deux dernières lignes.

Vitesses relatives		0,2-0,4	0,4-0,6	0,6-0,8	0,8-1
Degré d'homogénéité de la réaction.	Equ. (6)	72 p. 100	64 p. 100	55 p. 100	45 p. 100
	Equ. (2)	73 p. 100	65 p. 100	62 p. 100	53 p. 100
	Equ. (3)	63 p. 100	54 p. 100	40 p. 100	29 p. 100

La réaction catalytique est donc loin d'être tout à fait hétérogène ; mais elle le devient de plus en plus à mesure que la transformation avance. On est en droit de supposer qu'au départ la réaction a uniquement lieu dans la phase gazeuse ; d'autant plus qu'en absence de tout catalyseur, il y a une transformation très lente, certes, mais réelle, qui s'accomplit.

Nos résultats diffèrent très sensiblement de ceux des auteurs russes, Bogojavlenskaja et Kovalskii (réf. 8), qui avaient conclu à une réaction pratiquement homogène (96 p. 100 d'homogénéité au moins). Peut-être les différences dans les conditions de travail, en particulier le fait d'opérer à 600° au lieu de 500°, expliquent-elles de tels écarts.

Autrement important est le désaccord qui nous sépare dans l'évaluation de l'ordre de grandeur du facteur K, rapport entre valeurs théorique et expérimentale des différences de température. D'après les auteurs précités, les valeurs expérimentales sont très proches des valeurs théoriques et n'en diffèrent tout au plus que de « 15 à 18 p. 100 » pour la série de mesures à catalyseur sur parois, et de quelques pour cent seulement pour la série à catalyseur axial ; alors que nous avons trouvé des facteurs K atteignant 5 ou 6 et ne tombant au-dessous de 2 que pour des températures également plus faibles.

Avant d'essayer d'interpréter de tels écarts entre la théorie et la réalité, nous avons examiné les raisons mises en avant par Bogojavlenskaja et Kovalskii pour expliquer l'imprécision relative de leur série de mesures à catalyseur sur parois (erreur de 15 à 18 p. 100) ; elles nous semblent en effet inexactes. Les auteurs incriminent d'une part une mauvaise connaissance des chaleurs de réaction et de conductibilité thermique, dont des déterminations erronées se répercutent pourtant d'une façon identique sur les deux séries d'expérience (cf. formules 2 et 3) ; d'autre part des pertes de chaleur le long de l'axe, qui, au contraire, affecteraient de préférence les expériences à catalyseur axial, où une partie de la chaleur se dégage précisément sur l'axe.

Ce qui est certain, c'est que rayonnement et déperdition latérale existent. Des calculs approchés semblent indiquer que la part du rayonnement est sérieuse ; nous-même avons constaté que le facteur K croissait de 2 à 6 pour des températures allant de 650° à 820° K, ce qui est difficilement imputable au facteur « déperdition latérale » et présage d'une loi en  $T^n$ ,  $n$  atteignant des valeurs supérieures à 1. Les auteurs russes ignorent complètement ce mode de transfert calorifique.

L'autre facteur n'a fait l'objet d'aucun calcul. Nous avons, par contre, tout mis en œuvre pour diminuer son importance. Pour abaisser les pertes de chaleur par l'axe, il est nécessaire de diminuer diamètre et épaisseur des couples et protège-couples, réduisant ainsi leur conductibilité globale. Ceci nous a amené à utiliser des fils de couple de 1/10 mm de diamètre et un tube protège-couple de 1 mm de diamètre extérieur. L'épaisseur de ce tube en pyrex était tellement faible (0,3 mm),

qu'il commençait à s'affaïsser dès  $510^{\circ}$ - $520^{\circ}$ , ce qui nous a obligé à nous limiter à ces températures.

Dans le même ordre d'idées, il est souhaitable d'améliorer l'homogénéité de la température parallèlement à l'axe du cylindre réactionnel. C'est pour cette raison que nous avons utilisé un four dont l'enroulement était muni de bornes intermédiaires, permettant de dériver une partie du courant chauffant, donc de la chaleur d'un des trois tronçons gauche, central ou droit. De plus nous avons entouré notre tube réactionnel d'un cylindre coaxial en acier, destiné à égaliser la température.

L'étude théorique qui introduit ce mémoire (chap. III), ainsi que les résultats relatifs à l'oxydation du cuivre, effectuée à une température plus basse, donc dans des conditions de distribution de température meilleure, confirment nos conclusions à ce sujet.

## RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

L'étude quantitative de réactions hétérogènes-homogènes que nous avons entreprise, à la suite des travaux de Bogojavlenskaja et Kovalskii, avait un double but :

a) Préciser les conditions expérimentales d'application de la méthode, dont le principe seul a été indiqué par ces auteurs.

b) Montrer quelles sont les possibilités et les limites d'emploi de cette méthode. Nous insisterons un peu sur ce second point.

1. — Les calculs qui ont permis à Bogojavlenskaja et Kovalskii d'interpréter leurs résultats expérimentaux reposent sur une hypothèse très importante, que les auteurs avaient admise comme base de travail, sans la formuler très clairement. Ils avaient, en effet, postulé que l'écoulement de la chaleur se faisait exclusivement par conductibilité et dans une direction perpendiculaire à l'axe du tube à réaction.

Contrairement aux résultats indiqués dans le mémoire de Bogojavlenskaja et Kovalskii nous avons constaté, dans nos essais, l'inexactitude de ces hypothèses :

a) l'échange de chaleur par rayonnement est important ;

b) il existe des pertes calorifiques par les bords.

Cela nous a amené à introduire un coefficient K, tenant compte de ces facteurs et qui nous a permis d'évaluer le degré d'homogénéité de la réaction par deux méthodes indépendantes.

D'une part, on peut éliminer K, par utilisation de la formule (6), d'autre part, on peut l'évaluer, en faisant appel à des réactions à degré d'homogénéité connu (oxydation du cuivre et de l'oxyde de carbone).

Dans les deux cas, on admet l'égalité du facteur K pour les deux séries



d'expérience — catalyseur sur parois ou catalyseur sur axe — hypothèse qui rend possibles les déterminations quantitatives et qui est plus conforme à la réalité que l'hypothèse de Bogojavlenskaja et Kovalskii.

2. — La méthode calorifique que nous avons mise en œuvre pour l'examen de réactions hétérogènes-homogènes fournit les proportions de chaleur dégagée dans le volume ou sur le catalyseur (et donne en conséquence le degré d'homogénéité du phénomène catalytique et la manière dont celui-ci évolue avec la température.

Que l'effet calorifique hétérogène soit l'indice d'une réaction à chaînes initiées par le catalyseur ou le fait de la rupture des chaînes, qu'il soit le résultat d'une intervention intermédiaire du catalyseur, la méthode n'est pas en mesure de le préciser.

Par contre, elle permet d'évaluer le degré d'homogénéité d'une réaction dans ses différentes phases. Nous avons constaté que notre transformation avait un caractère hétérogène de plus en plus marqué, mettant le catalyseur à contribution plus large, à mesure que la réaction avançait.

## BIBLIOGRAPHIE

1. M. W. POLIAKOF. — *J. chim. phys. (URSS)*, 1935, **6**, 306.
2. F. W. WEINSTEIN et M. W. POLIAKOF. — *Id.*, 1941, **15**, 164.
3. P. J. BUTJAGIN et S. J. ELOVITCH, cités d'après la référence (5).
4. M. BODENSTEIN et W. KRAUSS. — *Z. phys. Chem.*, 1935, Abt. B, **47**, 466.
5. WLADOV. — *Z. anorg. Allg. Chemie*, 1954, **277**, 287.
6. J. A. CHRISTIANSEN. — *Hdb. der Katalyse*, 1943, Bd. **6**, 311.
7. FRANK et REICHARD. — *Naturw.*, 1936, **24**, 171.
8. M. A. BOGOJAVLENSKAJA et A. A. KOVALSKII. — *J. chim. phys. (URSS)*, 1941, **15**, 164.
9. B. SCHÆPS. — *Bull. Soc. chim. France*, 1951, 798.
10. G. VALENSI. — *Int. conf. surf. react.*, 1948, 156.
11. J. D'ANS et E. LAX. — *Tchb. f. Chem. u. Physiker*, 1136.
12. MAC ADAMS. — *Heat Transmission*, 406, 411 et 415.
13. A. KLEMENG. — *Z. anorg. Chem.*, 1930, **191**, 258.

---

*Le Gérant : G. MASSON.*

# ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE L'ENVIRONNEMENT MOLÉCULAIRE SUR LES PROPRIÉTÉS SPECTROSCOPIQUES DU GROUPE CARBONYLE EN ULTRAVIOLET ET EN INFRAROUGE (\*)

Par PIERRE MARONI

## SOMMAIRE

### INTRODUCTION.

### PREMIÈRE PARTIE

*Chapitre premier.* — Variations de la longueur d'onde du maximum d'absorption ultraviolette, suivant la structure des cétones saturées aliphatiques.

- I. — Résultats de la littérature.
- II. — Résultats personnels antérieurs.
- III. — Buts du présent travail.

*Chapitre II.* — Règles de calcul pour la position du maximum d'absorption des cétones dans différents solvants. « Paramètres de structure » et « paramètres de solvant ».

- I. — Spectres dans l'hexane, l'alcool éthylique absolu et l'eau (tableaux I à III).
- II. — Contributions spécifiques des groupes alcoyles à la variation de fréquence dans l'hexane. Loi de contraction (tableaux IV et V).

---

(\*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le 22 janvier 1958 devant la Commission d'examen.

- III. — Règles de calcul pour la fréquence du maximum d'absorption des cétones dans l'hexane (tableau VI).
- IV. — Détermination des effets de solvant en fonction de la structure (tableau VII).
- V. — Calcul de la position du maximum des cétones dans l'alcool et l'eau.
  - 1° Calcul à partir des fréquences d'absorption dans l'hexane (tableau VIII).
  - 2° Signification des paramètres de solvant  $A_s$  et  $B_s$ .
  - 3° Règles dans l'alcool et dans l'eau. Calcul des paramètres de contraction.
  - 4° Règles approchées « sans contraction » (tableau IX).

*Chapitre III.* — Le spectre ultraviolet des  $\beta$ -cétoles aliphatiques. Influence du groupe hydroxyle (tableaux X et XI).

- I. — Remarques générales.
- II. — Influence de la structure du cétole.
- III. — Influence de la polarité du milieu.
- IV. — Règles pratiques pour le calcul de la position du maximum d'absorption des cétoles.

*Chapitre IV.* — Essai d'interprétation.

- I. — Nature des transitions électroniques impliquées dans l'absorption de la lumière ultraviolette par le groupe carbonyle.
- II. — Influence des substituants alcoyles. Effets inductif et mésomère.
- III. — Influence du solvant sur la transition  $n \rightarrow \pi^*$ .
- IV. — Influence du groupe hydroxyle en  $\beta$ .

## DEUXIÈME PARTIE

*Chapitre premier.* — Influence de l'environnement moléculaire sur la fréquence  $\nu(C=O)$  des cétones saturées en infrarouge.

- I. — Résultats de la littérature.
- II. — Résultats personnels (tableau XII).
- III. — Interprétation. Variation de la fréquence  $\nu(C=O)$  avec la structure (fig. 9).

*Chapitre II.* — Spectres infrarouges des  $\beta$ -cétoles : vibrations fondamentales  $\nu(C=O)$  et  $\nu(OH)$ .

- I. — Le spectre infrarouge des  $\beta$ -cétoles dans la littérature.
- II. — Résultats personnels (tableaux XIII et XIV) et interprétation.

## TROISIÈME PARTIE

*Chapitre premier.* — Méthodes de préparation des  $\beta$ -cétols.

- I. — Cétols primaires.
- II. — Cétols de duplication.
- III. — Cétols secondaires.
- IV. — Cétols mixtes tertiaires.

*Chapitre II.* — Purification spectroscopique des  $\beta$ -cétols.

- I. — Impuretés absorbantes susceptibles d'exister dans les  $\beta$ -cétols.
- II. — Purification par distillation fractionnée.

## CONCLUSION.

## INTRODUCTION

La modification de la structure électronique du chromophore  $C=O$  dans une molécule cétonique saturée, sous l'influence de la lumière ultraviolette, fait apparaître, dans la partie moyenne du spectre, une bande d'absorption de faible intensité située aux alentours de  $36\ 000\text{ cm}^{-1}$ .

D'autre part la vibration fondamentale de valence du groupe  $C=O$ , excitée par les radiations infrarouges, donne naissance à une bande intense localisée vers  $1\ 710\text{ cm}^{-1}$ .

L'effet de l'environnement moléculaire sur la position de ces deux bandes caractéristiques du carbonyle n'a pas été étudié jusqu'à maintenant d'une façon précise. En ultraviolet on a simplement remarqué que le maximum d'absorption se déplace vers le rouge lorsque le nombre de substituants augmente au voisinage immédiat du groupe fonctionnel, mais on n'a effectué aucune mesure quantitative de ces déplacements en fonction du nombre et de la position des ramifications. En infrarouge la fréquence d'élongation  $\nu(C=O)$  était considérée jusqu'à ces dernières années comme pratiquement indépendante de l'environnement moléculaire, et c'est tout récemment qu'une influence faible mais systématique de la longueur de la chaîne et des ramifications contiguës au carbonyle a été mise en lumière. Cependant le nombre des composés examinés était trop restreint pour permettre une généralisation définitive.

Nous avons donc entrepris une étude quantitative précise de la position des deux bandes caractéristiques du carbonyle en fonction de la structure moléculaire. Nous avons choisi pour ce travail deux séries de corps :

1° des cétones saturées aliphatiques, de chaînes carbonées aussi variées que possible ;

2° des  $\beta$ -hydroxycétones à fonction alcool primaire, secondaire ou tertiaire, pour lesquelles il était intéressant d'examiner l'influence du tertiaire hydroxyle en  $\beta$  sur les maxima d'absorption du  $C=O$ .

Nous exposons l'ensemble de nos résultats dans les deux premières parties de notre travail consacrées respectivement au domaine ultraviolet et infrarouge du spectre.

*Dans la première partie* nous donnons d'abord un résumé succinct de quelques résultats préliminaires établis dans un travail antérieur <sup>(1)</sup> (chapitre premier). Puis nous montrons comment nous les avons élargis en considérant simultanément l'influence de l'environnement moléculaire et de la polarité du milieu sur la position du maximum d'absorption des cétones saturées. Nous établissons des règles de calcul assez générales qui permettent de prévoir les fréquences d'une cétone quelconque dans l'hexane, l'alcool, l'eau, et éventuellement dans d'autres solvants (chapitre II).

L'effet assez complexe du groupe hydroxyle en  $\beta$ , sur la position de la bande  $C=O$  dans les divers solvants, est examiné dans le chapitre III.

Dans le chapitre IV enfin nous cherchons comment nos résultats peuvent s'insérer dans le cadre des connaissances théoriques acquises tout récemment sur la nature des transitions électroniques ainsi que sur les effets de solvants.

*La deuxième partie* est consacrée à l'étude des variations de la bande  $\nu(C=O)$  en infrarouge dans les cétones et les  $\beta$ -cétols. Les phénomènes paraissent plus complexes qu'en ultraviolet et l'on peut déterminer seulement d'une manière qualitative les facteurs structuraux influant sur la position de la bande.

Cette étude spectroscopique a nécessité l'examen d'un grand nombre de cétones et de  $\beta$ -hydroxycétones. Les méthodes d'obtention et de purification des premières ont été décrites antérieurement <sup>(1)</sup>. Pour la préparation des  $\beta$ -cétols nous avons dû faire appel à des procédés de condensation assez divers et résoudre certains problèmes d'orientation.

---

<sup>(1)</sup> P. MARONI, *Thèse Doctor Rerum Naturalium*, Sarrebruck, 1955.



D'autre part la purification spectroscopique rigoureuse de nos échantillons s'est révélée souvent longue et délicate et nous a contraint à mettre au point quelques techniques particulières. Nous résumons l'essentiel de ce travail purement chimique dans la *troisième partie* de notre exposé.

## PREMIÈRE PARTIE

### CHAPITRE PREMIER

#### Variations de la longueur d'onde du maximum d'absorption

suivant la structure des cétones saturées aliphatiques.

I. — *Résultats de la littérature.* — Depuis le début du siècle, divers chercheurs ont déterminé la longueur d'onde et l'intensité du maximum d'absorption pour une vingtaine de cétones saturées aliphatiques et ont examiné sommairement l'influence des solvants sur la forme et la position du spectre.

Les premiers résultats, rapportés par Bielecki et Henri <sup>(2)</sup> (1913) et par Rice <sup>(3)</sup> <sup>(4)</sup> (1914-1920), ont été précisés et complétés par les travaux systématiques de Scheibe <sup>(5)</sup> <sup>(6)</sup> et de Wolf <sup>(7)</sup>, puis par ceux de P. Ramart-Lucas et ses collaborateurs <sup>(8)</sup> <sup>(9)</sup> <sup>(10)</sup>. Dans des publications plus récentes <sup>(11</sup> à <sup>16)</sup> on trouve les spectres de quelques cétones

<sup>(2)</sup> J. BIELECKI et V. HENRI, *Ber.*, 1913, **46**, 3627.

<sup>(3)</sup> F. O. RICE, *Proc. Roy. Soc.*, 1914, **91**, 65.

<sup>(4)</sup> F. O. RICE, *J. amer. chem. Soc.*, 1920, **42**, 727.

<sup>(5)</sup> G. SCHEIBE, *Ber.*, 1925, **58**, 586.

<sup>(6)</sup> G. SCHEIBE, *Ber.*, 1926, **59**, 2617.

<sup>(7)</sup> WOLF, *Z. phys. Chem.* (Leipzig), 1929, B **2**, 39.

<sup>(8)</sup> P. RAMART-LUCAS dans V. GRIGNARD, *Traité de Chimie Organique*, Masson et C<sup>ie</sup>, Paris, 1948, **2**, 124.

<sup>(9)</sup> M<sup>me</sup> BRUZEAU, *Ann. Chim.*, 1934, **11**, 257.

<sup>(10)</sup> D. BIQUARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1941, **8**, 55.

<sup>(11)</sup> R. A. DAY JR., A. E. ROBINSON JR., J. M. BELLIS et S. B. TILL, *J. amer. chem. Soc.*, 1950, **72**, 1379.

<sup>(12)</sup> H. HARTMANN et H. L. SCHLÄFER, *Z. Elektrochem.*, 1950, **54**, 337.

<sup>(13)</sup> R. P. MARIELLA et R. R. RAUBE, *J. amer. chem. Soc.*, 1952, **74**, 518.

<sup>(14)</sup> R. P. MARIELLA, R. R. RAUBE, J. BUDDE et C. E. MOORE, *J. org. Chem.*, 1954, **19**, 678.

<sup>(15)</sup> N. S. BAYLISS et E. G. McRAE, *J. phys. Chem.*, 1954, **58**, 1006.

<sup>(16)</sup> G. J. BREALEY et M. KASHA, *J. amer. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 4462.

isolées, mais aucune étude spectrophotométrique générale. Les valeurs ainsi rapportées forment un ensemble assez incohérent et incomplet.

Pour une même cétone, dans un même solvant, on observe souvent, suivant les auteurs, des écarts de longueur d'onde de 2 à 3  $\mu$ , qui atteignent parfois 5 à 6  $\mu$ .

De telles divergences, très supérieures aux erreurs expérimentales admissibles, peuvent provenir de diverses causes dont les principales sont : le manque de précision dû aux spectrographes anciens ; une purification insuffisante des échantillons examinés ; le fait que la nature exacte du solvant n'est pas toujours précisée (méthanol ou éthanol, alcool absolu ou à 95 p. 100, etc.).

D'autre part les mesures ont été effectuées surtout avec les cétones les plus courantes, faciles à obtenir dans le commerce ou à préparer au laboratoire, mais présentant des structures peu variées. Par contre, on a très peu de résultats concernant les cétones plus complexes, notamment celles qui comportent une accumulation de substituants autour du groupement fonctionnel et qui exigent des techniques de préparation et de purification souvent délicates.

**II. — Résultats personnels antérieurs.** — Les insuffisances ainsi constatées montraient clairement la nécessité d'une recherche plus précise dans ce domaine. Un travail préliminaire, ayant fait l'objet d'une Thèse d'Université <sup>(1)</sup> <sup>(17)</sup> <sup>(18)</sup> et effectué sur une cinquantaine de cétones dans l'alcool éthylique absolu, nous a déjà conduit à un ensemble de conclusions que nous résumons brièvement, sans revenir sur la manière dont nous les avons étayées expérimentalement.

**1° INFLUENCE DES SUBSTITUTIONS EN  $\alpha$  ET  $\beta$  DU CARBONYLE. NOTION DE STRUCTURE RÉDUITE.** — La longueur d'onde du maximum d'une cétone saturée aliphatique dans l'alcool absolu dépend uniquement du nombre de substitutions en  $\alpha$  et  $\beta$  du carbonyle et celles-ci exercent un effet bathochrome sur la position de la bande. Ces constatations avaient déjà été faites par Rice <sup>(4)</sup>, mais l'auteur anglais, ayant examiné un nombre de composés trop restreint, n'avait pu les établir d'une manière indiscutable. Nos observations beaucoup plus générales nous ont permis d'aller plus loin et de dégager la notion de *structure limite* ou *structure réduite* sous la forme suivante :

On désigne par « substitution  $\alpha$  » ou «  $\beta$  » le remplacement par un radical alcoyle (à l'exclusion de tout autre groupe fonctionnel) d'un hydrogène porté par l'un des carbones situés en  $\alpha$  ou  $\beta$  du  $C=O$ . Une substitution  $\alpha$  correspond donc à l'introduction d'un carbone  $\beta$ , une substitution  $\beta$  à celle d'un carbone  $\gamma$ , et il peut y avoir au maximum

<sup>(17)</sup> P. MARONI et J. E. DUBOIS, *J. chim. Phys.*, 1954, **51**, 402.

<sup>(18)</sup> P. MARONI et J. E. DUBOIS, *C. R. Acad. Sci.*, 1956, **243**, 138.

6 substitutions  $\alpha$  et 18 substitutions  $\beta$  dans une molécule cétonique aliphatique. Dans ces conditions :

Toutes les cétones qui possèdent la même « structure réduite » c'est-à-dire le même squelette carboné en  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  du chromophore ont leur maximum à la même longueur d'onde.

Du point de vue quantitatif nous avons pu établir successivement :

- une loi d'additivité des déplacements,
- un système d'incrément spécifiques pour les principaux groupes alcoyles réduits,
- un système « d'incrément de substitutions »,

qui nous ont conduit à deux règles de calcul pour la longueur d'onde du maximum d'absorption des cétones.

2° LOI D'ADDITIVITÉ DES DÉPLACEMENTS. — Dans une cétone quelconque  $R - CO - R'$ , l'effet bathochrome dû au groupement  $R$ , peut être considéré en première approximation comme indépendant de la nature du radical  $R'$ . Cette constatation expérimentale se traduit par la loi d'additivité des déplacements :

Le déplacement bathochrome  $\Delta\lambda_{RR'}$  du maximum d'absorption d'une cétone  $R - CO - R'$  par rapport à celui de la cétone la plus simple, l'acétone, est égal à la somme des déplacements  $\Delta\lambda_R$  et  $\Delta\lambda_{R'}$ , dus à chacun des groupes considérés.

$$\Delta\lambda_{RR'} = \Delta\lambda_R + \Delta\lambda_{R'}. \quad (1)$$

Dans l'alcool cette loi est vérifiée avec une approximation convenable.

3° DÉPLACEMENTS SPÉCIFIQUES DES GROUPES ALCOYLES RÉDUITS. — Il résulte immédiatement de la loi précédente qu'on peut attribuer à chaque groupe alcoyle réduit  $R$  un « incrément spécifique de déplacement  $\Delta\lambda_R$  », dont les valeurs sont les suivantes, pour les principaux radicaux :

R	Et	Pr	iPr	iBu	sBu	tBu	néoP	diEtMe	triEtMe
$\Delta\lambda_R$ m $\mu$	1,5	3,5	7	6	9	10,5	11	11	16,5

4° SYSTÈMES D'INCRÉMENTS DE SUBSTITUTIONS ET RÈGLES DE CALCUL POUR LA POSITION DU MAXIMUM. — En considérant la structure des divers groupes alcoyles réduits et l'incrément de déplacement correspondant

à chacun d'eux, on peut établir des systèmes cohérents d' « incréments de substitutions ».

Nous ne retiendrons pas ici la première hypothèse que nous avons faite, par trop simplificatrice, qui consistait à admettre que toute substitution  $\alpha$  ou  $\beta$  provoque un déplacement spécifique  $\Delta\lambda_\alpha$  ou  $\Delta\lambda_\beta$ . Il est préférable, selon notre deuxième hypothèse, de tenir compte des influences mutuelles qui s'exercent entre les substituants placés sur un même atome de carbone (tout en admettant que les interactions entre groupes fixés sur des carbones différents sont négligeables) et par conséquent d'attribuer à chaque substitution  $\alpha$  ou  $\beta$  trois incréments différents :

$$\begin{array}{ll} \Delta\lambda_{\alpha_1} = \alpha_1 & \Delta\lambda_{\beta_1} = \beta_1 \\ \Delta\lambda_{\alpha_2} = \alpha_2 & \text{et} \quad \Delta\lambda_{\beta_2} = \beta_2 \\ \Delta\lambda_{\alpha_3} = \alpha_3 & \Delta\lambda_{\beta_3} = \beta_3 \end{array}$$

suivant qu'il s'agit de la première, de la deuxième ou de la troisième substitution sur le même atome de carbone.

Le déplacement bathochrome imputable à un radical quelconque R s'obtient alors par la formule :

$$\Delta\lambda_R^{\text{calc}} = n_1\alpha_1 + n_2\alpha_2 + n_3\alpha_3 + p_1\beta_1 + p_2\beta_2 + p_3\beta_3$$

ou sous une forme plus condensée :

$$\Delta\lambda_R^{\text{calc}} = \sum_{i=1}^{i=3} n_i\alpha_i + p_i\beta_i, \quad (2)$$

$n_i$  et  $p_i$  désignant respectivement le nombre de substitutions d'ordre  $i$  en  $\alpha$  et  $\beta$  ( $n_i$  pouvant prendre les valeurs 0 ou 1,  $p_i$  : 0, 1, 2 ou 3).

Les six incréments  $\alpha_i$  et  $\beta_i$  sont déterminés à partir des déplacements spécifiques  $\Delta\lambda_R$  des six groupes réduits indépendants les plus simples, à savoir : Et, *i*Pr, *t*Bu, Pr, *i*Bu, néoP, ce qui donne les valeurs :

$$\begin{array}{ll} \alpha_1 = 1,5 \text{ (m}\mu\text{)} & \beta_1 = 2 \text{ (m}\mu\text{)} \\ \alpha_2 = 5,5 & \beta_2 = 2,5 \\ \alpha_3 = 3,5 & \beta_3 = 5 \end{array}$$

La longueur d'onde du maximum d'absorption d'une cétone saturée quelconque R—CO—R' dans l'alcool peut donc être déterminée par l'expression :

$$\lambda_{RR'} = \lambda_0 + \Delta\lambda_{RR'}$$

avec :

$$\lambda_0 = 272 \text{ m}\mu \text{ (}\lambda_{\text{max}} \text{ de l'acétone)}$$

et :

$$\Delta\lambda_{RR'} = \Delta\lambda_R + \Delta\lambda_{R'} \quad (1)$$

les quantités  $\Delta\lambda_R$  et  $\Delta\lambda_{R'}$  étant calculées d'après la formule (2) et les incréments de substitutions du système précédent.

La vérification de cette règle est satisfaisante, l'écart moyen  $\lambda_{\text{obs}} - \lambda_{\text{calc}}$ , pour l'ensemble des cétones étudiées, ne dépassant pas  $\pm 0,4 \text{ m}\mu$  et l'écart maximum  $\pm 1,5 \text{ m}\mu$ .

III. — *Buts du présent travail.* — Les recherches préliminaires dont nous venons de résumer sommairement les résultats nous ont permis de déterminer, en première approximation, les facteurs structuraux influant sur la longueur d'onde du maximum des cétones saturées.

Il nous a paru intéressant de compléter cette étude par la considération de l'influence du milieu sur la position de la bande. C'est pourquoi nous avons effectué une nouvelle série de mesures dans trois solvants de polarité croissante : l'hexane, l'alcool éthylique absolu et l'eau.

L'influence du milieu sur la position du maximum étant dans certains cas faible par rapport à celle des ramifications, nous n'avons pu continuer à retenir toutes les hypothèses simplificatrices de notre étude préliminaire. L'interaction électronique entre les différentes parties d'une molécule est en effet un phénomène absolument général qui conditionne la réactivité chimique elle-même <sup>(19)</sup>. Par un choix convenable des incréments  $\alpha_i$  et  $\beta_i$ , nous avons essayé de tenir compte des influences s'exerçant entre les substitutions sur un même atome de carbone, mais nous avons systématiquement ignoré les interactions qui peuvent se produire :

— soit entre les substituants placés sur deux atomes de carbone contigus en  $\alpha$  et  $\beta$  du chromophore ;

— soit entre les deux groupes R et R' situés de part et d'autre du carbonyle.

En fait, la préparation et la purification des cétones portant simultanément plusieurs substitutions en  $\alpha$  et  $\beta$  d'un même côté du  $\text{C}=\text{O}$  étant assez longue et délicate, nous avons réservé l'examen spectroscopique des composés de ce type pour une étude ultérieure. Nous avons seulement cherché à évaluer les interactions entre les groupes placés de chaque côté du chromophore.

Il nous a alors semblé préférable, pour l'interprétation ultérieure, de considérer non plus les variations de la longueur d'onde mais celles de la fréquence du maximum, dans les différents solvants et suivant le nombre et la position des substituants. La fréquence d'absorption est en effet directement proportionnelle à la variation d'énergie entre les deux niveaux, fondamental et excité, impliqués dans la transition électronique considérée.

---

<sup>(19)</sup> C. K. INGOLD, *Structure and mechanism in Organic Chemistry*, Cornell University Press, New York, 1954, 23.



## CHAPITRE II

**Règles de calcul**  
**pour la position du maximum d'absorption**  
**des cétones dans différents solvants.**  
**« Paramètres de structure » et « paramètres de solvant ».**

I. — *Spectres des cétones dans l'hexane, l'alcool éthylique absolu et l'eau.* — Les résultats de nos mesures sont rassemblés dans les tableaux I, II et III, où nous avons donné, pour chaque solvant  $s$  :

- la longueur d'onde du maximum  $\lambda_s$  (m $\mu$ ), c'est-à-dire respectivement  $\lambda_H$ ,  $\lambda_A$ ,  $\lambda_E$ ;
- le coefficient d'extinction moléculaire  $\varepsilon_s$  (moles<sup>-1</sup>.l.cm<sup>-1</sup>) (\*).
- le nombre d'ondes  $\nu_s$  (cm<sup>-1</sup>);
- la quantité  $\Delta\nu_s = \nu_0^s - \nu_s$  qui représente la variation de fréquence entre la cétone la plus simple, l'acétone ( $\nu_{\max} = \nu_0^s$ ) et la cétone R — CO — R' ( $\nu_{\max} = \nu_s$ ).

A chaque radical réduit R nous avons attribué un symbole (CH<sub>3</sub> = Me, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> = Et...) dont l'utilisation permettra par la suite de désigner les cétones par une formule abrégée et d'alléger ainsi l'exposé (\*\*).

Les courbes d'absorption ont été établies, comme précédemment, au moyen d'un spectrophotomètre Unicam SP 500. Dans l'hexane et dans l'alcool nous avons préparé des solutions M/10, diluées à M/100 pour la détermination du spectre au voisinage du maximum. Les erreurs de mesure ne dépassent pas  $\pm 0,25$  m $\mu$  sur la longueur d'onde ( $\pm 30$  cm<sup>-1</sup>) et  $\pm 0,5$  unité sur l'intensité. Dans l'eau, la faible solubilité des cétones nous a obligé à utiliser, suivant les cas, des solutions M/100, M/400 et même M/800 avec des cuves de 1 à 4 cm. La précision des valeurs obtenues est un peu moins bonne :  $\pm 0,5$  m $\mu$  sur  $\lambda_{\max}$  et  $\pm 1,5$  unité sur  $\varepsilon$ .

Ayant vérifié la validité de la notion de structure réduite aussi bien dans l'hexane que dans l'eau, nous n'avons, en principe, étudié que des composés de squelettes réduits différents.

(\*) Nous rapportons les intensités à titre indicatif, mais les variations très complexes de  $\varepsilon_s$ , en fonction de la structure de la cétone et de la polarité du milieu, ne seront pas envisagées ici. On peut cependant constater que, d'une manière générale,  $\varepsilon_s$  croît simultanément avec le déplacement  $\Delta\lambda$  ou  $\Delta\nu$  (\*) et la polarité du solvant.

(\*\*) Nous représentons en outre par le symbole (R) tout groupe alcoyle ayant même structure réduite que le radical R.

TABLEAU I. — Méthyl-cétones.

Cétone	Symbole	Hexane				Alcool				Eau			
		$\lambda_H$	$\varepsilon_H$	$\nu_H$	$\Delta\nu_H$	$\lambda_A$	$\varepsilon_A$	$\nu_A$	$\Delta\nu_A$	$\lambda_E$	$\varepsilon_E$	$\nu_E$	$\Delta\nu_E$
$\text{CH}_3\text{COCH}_3$ . . .	Me CO Me	277,5	14,5	36 050	0	272	15,5	36 750	0	265	18,5	37 750	0
$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ . . .	Me CO Et	278,5	16	35 900	150	273,5	17,5	36 550	200	267	20,5	37 450	300
$\text{CH}_3\text{COC}_3\text{H}_7$ . . .	Me CO Pr	280,3	18	35 675	375	276	20	36 250	500	269,5	24	37 100	650
$\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$ . .	Me CO <i>i</i> Pr	283,5	19,5	35 275	775	279,5	21	35 775	975	273,5	28	36 550	1 200
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ .	Me CO <i>t</i> Bu	282,5	19,5	35 400	650	278,5	21	35 900	850	272,5	28	36 700	1 050
$\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$ .	Me CO <i>s</i> Bu	285,5	22,5	35 025	1 025	282	25	35 475	1 275	276	34	36 225	1 525
$\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_3$ . . .	Me CO <i>t</i> Bu	286	20	34 950	1 100	282,5	23	35 400	1 350	277	30	36 100	1 650
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ . .	Me CO néoP	287,5	20	34 775	1 275	284	24	35 200	1 550	279	34	35 850	1 900
$\text{CH}_3\text{COCH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . .	Me CO diEt Me	287,5	24	34 800	1 250	284	29,5	35 225	1 525	278,5	42	35 900	1 850
$\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$ .	Me CO <i>t</i> Pent	288	22	34 725	1 325	284,5	25	35 150	1 600	279,5	33	35 775	1 975
$\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ .	Me CO néoHex	280,5	20	35 650	400	276	23	36 225	525	269,5	27	37 100	650

TABLEAU II. — *Ethyl- et propyl-cétones.*

Cétone	Symbole	Hexane				Alcool				Eau			
		$\lambda_H$	$\epsilon_H$	$\nu_H$	$\Delta\nu_H$	$\lambda_A$	$\epsilon_A$	$\nu_A$	$\Delta\nu_A$	$\lambda_E$	$\epsilon_E$	$\nu_E$	$\Delta\nu_E$
$[C_2H_5]_2CO$ . . . .	Et CO Et	279,5	18,5	35 775	275	275	20	36 350	400	269,5	23	37 100	650
$C_2H_5COC_2H_5$ . . . .	Et CO Pr	281,5	20	35 525	525	277,5	22	36 050	700	272	25	36 775	975
$C_2H_5COCH(CH_3)_2$ . . . .	Et CO <i>i</i> Pr	284,5	22,5	35 150	900	281	25,5	35 600	1 150	275,5	32	36 300	1 450
$C_2H_5COC(CH_2)_2CH(CH_3)C_2H_5$ . . . .	Et CO ( <i>i</i> Bu)	283,5	21	35 275	775	280	24,5	35 725	1 025	274,5	28	36 425	1 325
$C_2H_5COCH(CH_3)C_2H_5$ . . . .	Et CO <i>s</i> Bu	286	25,5	34 975	1 075	282,5	20,5	35 400	1 350	277,5	37	36 050	1 700
$C_2H_5COC(CH_3)_3$ . . . .	Et CO <i>t</i> Bu	287	23,5	34 850	1 200	284	26,5	35 225	1 525	279	30	35 850	1 900
$[C_3H_7]_2CO$ . . . .	Pr CO Pr	283	21	35 325	725	279,5	24	35 775	975	274	30	36 500	1 250
$C_3H_7COCH(CH_3)_2$ . . . .	Pr CO <i>i</i> Pr	286	24	34 950	1 100	283	27	35 350	1 400	277,5	30	36 025	1 725
$C_3H_7COCH_2CH(CH_3)_2$ . . . .	Pr CO <i>t</i> Bu	285	22	35 075	975	282	25	35 475	1 275	276,5	35	36 175	1 575
$C_3H_7COCH(CH_3)C_2H_5$ . . . .	Pr CO <i>s</i> Bu	287,5	26,5	34 775	1 275	284,5	30,5	35 150	1 600	279,5	39	35 775	1 975
$C_3H_7COC(CH_3)_3$ . . . .	Pr CO <i>t</i> Bu	288,5	25,5	34 675	1 375	285,5	29,5	35 025	1 725	281	36	35 600	2 150
$C_3H_7COCH_2C(CH_3)_3$ . . . .	Pr CO <i>néo</i> P	290	24	34 500	1 550	287	28,5	34 850	1 900	282,5	42	35 400	2 350
$C_3H_7COCH(C_2H_5)_2$ . . . .	Pr CO diEt Me	289,5	32	34 550	1 500	286,5	36,5	34 900	1 850	282	41	35 475	2 275

TABLEAU III. — Cétones supérieures.

Cétone	Symbole	Hexane				Alcool				Eau			
		$\lambda_H$	$\epsilon_H$	$\nu_H$	$\Delta\nu_H$	$\lambda_A$	$\epsilon_A$	$\nu_A$	$\Delta\nu_A$	$\lambda_g$	$\epsilon_g$	$\nu_g$	$\Delta\nu_g$
$[(CH_3)_2CH]_2CO$ . . .	<i>i</i> Pr CO <i>i</i> Pr	289	24	34 600	1 450	286	28	34 950	1 800	281	30	35 575	2 175
$(CH_3)_2CHCOC(CH_3)_3$ . .	<i>i</i> Pr CO <i>t</i> Bu	291	18,5	34 350	1 700	288,5	20,5	34 650	2 100	284,5	21	35 150	2 600
$[(CH_3)_2CHCH_2]_2CO$ . . .	<i>t</i> Bu CO <i>i</i> Bu	287	23	34 850	1 200	284	27	35 225	1 525	279	37	35 850	1 900
$(CH_3)_2CHCH_2COC(CH_3)_3$ .	<i>i</i> Bu CO <i>t</i> Bu	290	27	34 475	1 575	287,5	30	34 775	1 975	282,5	33	35 400	2 350
$[(CH_3)_3C]_2CO$ . . .	<i>t</i> Bu CO <i>t</i> Bu	296	20,5	33 800	2 250	294	21	34 000	2 750	291	29	34 350	3 400
$(CH_3)_3CCOCH_2C(CH_3)_3$ . .	<i>t</i> Bu CO néoP	294,5	28	33 950	2 100	292,5	30	34 175	2 575	289,5	23	34 550	3 200
$(CH_3)_3CCOCH(C_2H_5)_2$ . .	<i>t</i> Bu CO diEt Me	294	22,5	34 025	2 025	292	25	34 250	2 500	288	28	34 725	3 025
néoPCOCH <sub>2</sub> CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )néoP.	néoP CO ( <i>i</i> Bu)	292	28,5	34 250	1 800	290	33	34 475	2 275	—	—	—	—

Nous avons considéré d'abord, dans l'hexane (\*), les variations de fréquence en fonction de la structure, et constaté que les interactions entre les groupes obéissent à une règle définie, susceptible d'être représentée par une formule simple faisant apparaître un *paramètre de contraction*.

Examinant ensuite les modifications de fréquence que subit une cétone de structure donnée, lorsqu'on passe de l'hexane à des milieux de polarité croissante (alcool absolu et eau), nous avons établi que ces modifications suivent des lois approchées qu'on peut traduire, avec une bonne approximation, par des équations mettant en lumière l'influence des *paramètres de solvant*.

II. — *Contributions spécifiques des groupes alcoyles à la variation de fréquence des cétones dans l'hexane. Loi de contraction.* — La variation apparente de fréquence ( $\Delta\nu_R$ ), imputable à un groupe alcoyle R donné, dans une série de cétones  $R - CO - R'$  ( $R'$  variable), est déterminée en comparant la fréquence de ces dernières  $\nu_{RR'}$  à celles des méthylcétones  $\nu_{R'}$  :

$$(\Delta\nu_R) = \nu_{R'} - \nu_{RR'} = \Delta\nu_{RR'} - \Delta\nu_{R'}$$

Nous avons groupé dans le tableau IV les valeurs de ( $\Delta\nu_R$ ) ainsi déterminées pour les six principaux groupes alcoyles réduits, dans les

TABLEAU IV : ( $\Delta\nu_R$ ) =  $\Delta\nu_{RR'} - \Delta\nu_{R'}$

$\begin{matrix} R & R' \\ \hline \end{matrix}$	Me	Et	Pr	iBu	iPr	tBu	néoP
Et. . . . .	150	125	150	125	125	100	—
Pr. . . . .	375	375	350	325	325	275	275
iBu . . . . .	650	625	600	550	—	475	—
iPr . . . . .	775	750	725	—	675	600	—
tBu . . . . .	1 100	1 050	1 000	925	925	1 150	825
néoP. . . . .	1 275	—	1 175	—	—	1 000	—

séries de cétones correspondantes, et représenté sur la figure 1 les variations de ( $\Delta\nu_R$ ) en fonction de  $\Delta\nu_{R'}$  (c'est-à-dire de la structure du groupe antagoniste  $R'$ ). On constate que la contribution apparente ( $\Delta\nu_R$ ) d'un radical donné diminue d'une manière assez régulière lorsque le nombre de ramifications augmente dans  $R'$ . Il se produit un phénomène de *contraction* dans les effets des groupes, dû vraisemblablement aux interactions électroniques qui se développent entre les substituants placés de part et d'autre du chromophore. Il est diffi

(\*) Dans ce solvant non polaire, les cétones se trouvent dans un état assez voisin de celui qu'elles présentent en phase gazeuse.



cile, dans ces conditions, de parler de contribution « moyenne » d'un groupe ; il paraît plus convenable d'adopter pour  $\Delta\nu_R$  les valeurs déduites des fréquences des méthylcétones (première colonne du tableau IV) et de chercher à quelle loi en fonction de la structure obéissent les interactions entre les groupes.

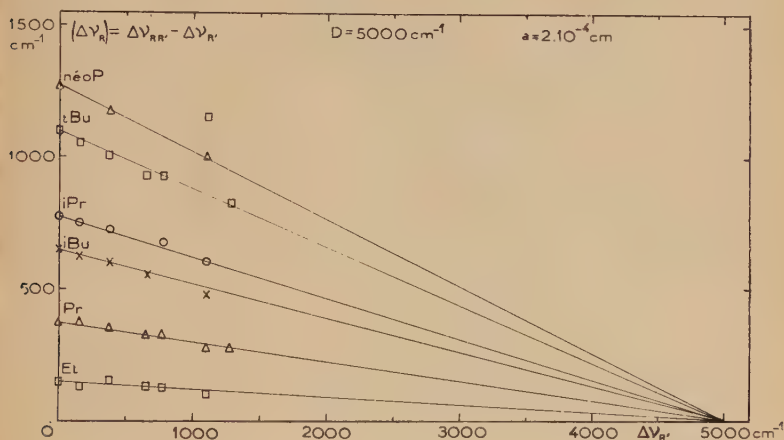


Fig. 1.

ÉTABLISSEMENT DE LA « LOI DE CONTRACTION ». — Pour une cétone  $R-CO-R'$  on définira donc la contraction  $C$ , qui représente le défaut d'additivité dans les effets des groupes, par l'expression :

$$C = (\Delta\nu_R + \Delta\nu_{R'}) - \Delta\nu_{RR'} = S - \Delta\nu_{RR'}$$

dans laquelle  $\Delta\nu_R$  et  $\Delta\nu_{R'}$  désignent les contributions spécifiques des radicaux  $R$  et  $R'$  dans les méthylcétones,  $S$  leur somme et :

$$\Delta\nu_{RR'} = \nu_0 - \nu_{RR'}$$

la variation de fréquence réellement observée pour la cétone considérée.

La contraction  $C$  varie avec la structure suivant une loi dont on peut tenter de déterminer *a priori* la forme. Il est en effet indispensable que  $C$  soit une fonction symétrique par rapport à  $\Delta\nu_R$  et  $\Delta\nu_{R'}$  qui s'annule simultanément avec chacune de ces quantités. La formule générale la plus simple pour représenter une telle fonction serait donc :

$$C = (\Delta\nu_R \cdot \Delta\nu_{R'})^m \cdot \varphi(\Delta\nu_R, \Delta\nu_{R'}) = P^m \cdot \varphi(\Delta\nu_R, \Delta\nu_{R'})$$

en posant  $P = \Delta\nu_R \cdot \Delta\nu_{R'}$ , par analogie avec  $S = \Delta\nu_R + \Delta\nu_{R'}$  et  $\varphi$  étant une fonction quelconque des contributions spécifiques  $\Delta\nu_R$  et  $\Delta\nu_{R'}$ .

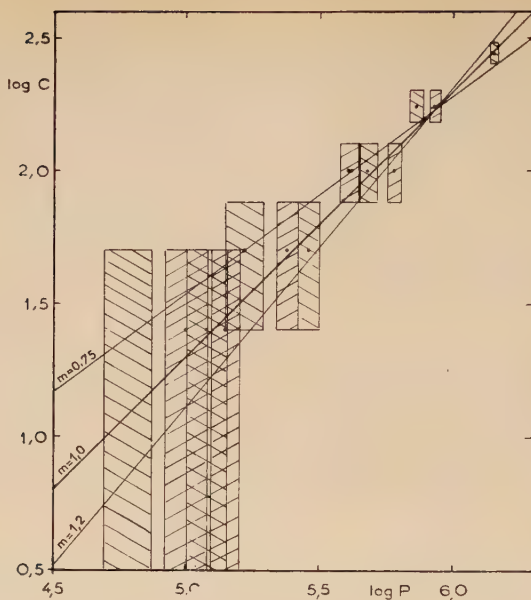


Fig. 2.

D'après la formule précédente :

$$\log C = m \log P + \log \varphi.$$

Sur la figure 2 nous avons porté  $\log C$  en fonction de  $\log P$ , d'après les valeurs du tableau V. Compte tenu de la précision des mesures

TABLEAU V

Cétones	$10^{-1} P$	C	$\log C$	$\log P$
Et CO Et. . . . .	2	25	1,40	4,30
Et CO Pr. . . . .	6	0	—	4,78
Et CO iPr. . . . .	12	25	1,40	5,08
Et CO (iBu) . . . . .	10	25	1,40	5,00
Et CO tBu . . . . .	16,5	50	1,70	5,22
Pr CO Pr. . . . .	14	25	1,40	5,15
Pr CO iPr. . . . .	29	50	1,70	5,46
Pr CO iBu . . . . .	24	50	1,70	5,38
Pr CO tBu . . . . .	41	100	2,00	5,61
Pr CO néoP . . . . .	48	100	2,00	5,68
iPr CO iPr. . . . .	60	100	2,00	5,78
iPr CO tBu . . . . .	85	175	2,24	5,93
iBu CO iBu . . . . .	42	100	2,00	5,62
iBu CO tBu . . . . .	72	175	2,24	5,86
tBu CO néoP . . . . .	140	275	2,44	6,15

(indiquée par les rectangles hachurés), les points représentatifs de  $\log C$  se répartissent assez bien autour d'une droite dont la pente est comprise entre 0,75 et 1,2 et qu'on peut donc prendre égale à 1. Dans ces conditions, la quantité  $\varphi$  peut être considérée, avec une bonne approximation, comme une constante  $a$  que nous désignerons par le terme de *paramètre de contraction*. Sa valeur déduite par extrapolation de ce graphique est  $\log a \simeq -3,70$ .

La variation de contraction en fonction de la structure peut donc être représentée d'une manière satisfaisante par la formule simple :

$$C = aP.$$

Pour déterminer, avec la meilleure précision possible, le paramètre  $a$  il est préférable de considérer non pas le graphique en  $\log C$  mais plutôt celui de  $C$  en fonction de  $P$  (fig. 3), qui donne une droite de pente  $a = 2 \cdot 10^{-4}$  (cm).

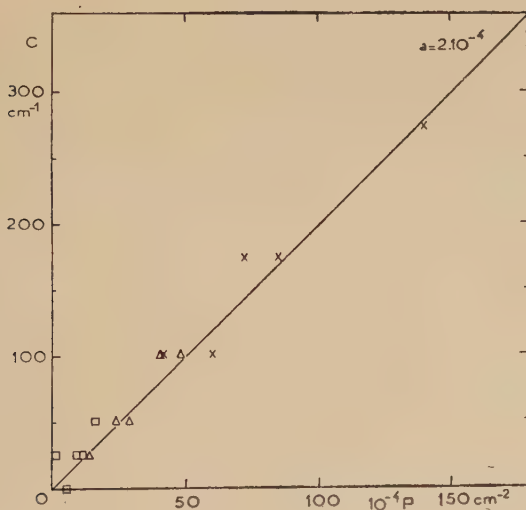


Fig. 3.

Il est à remarquer que, si l'on admet cette forme de contraction :

$$C = a\Delta\nu_R \cdot \Delta\nu_{R'},$$

on en déduit immédiatement pour le déplacement apparent ( $\Delta\nu_R$ ), représenté sur la figure 1 :

$$(\Delta\nu_R) = \Delta\nu_{RR'} - \Delta\nu_{R'} = \Delta\nu_R - a\Delta\nu_R \cdot \Delta\nu_{R'}.$$

Les points du graphique  $(\Delta\nu_R) = f(\Delta\nu_{R'})$  doivent donc se trouver sur un faisceau de droites de pente égale à  $a\Delta\nu_R$  et par conséquent concourantes au point d'abscisse  $D = \frac{1}{a}$ , ce qui est bien vérifié (sauf pour l'hexaméthylacétone) et confirme la valeur du paramètre de contraction.

**III. — Règles de calcul pour la fréquence du maximum d'absorption des cétones dans l'hexane.** — Dans ces conditions la variation de fréquence, pour une cétone quelconque, dans l'hexane, peut s'écrire :







$$\Delta\nu_{RR'} = \Delta\nu_R + \Delta\nu_{R'} - a\Delta\nu_R \cdot \Delta\nu_{R'} = S - aP. \quad (1)$$

Par une méthode identique à celle que nous avons utilisée dans notre travail préliminaire, on peut établir un système de six « incréments de substitutions » ( $\alpha_i, \beta_i$ ) qui permet de calculer le déplacement imputable à un groupe R quelconque :

$$\Delta\nu_R^{\text{calc}} = \sum_{i=1}^{i=3} n_i \alpha_i + p_i \beta_i, \quad (2)$$

$n_i$  et  $p_i$  étant le nombre de substitutions d'ordre  $i$  respectivement en  $\alpha$  et  $\beta$  du carbonyle.

Les valeurs de  $\alpha_i$  et  $\beta_i$  sont déterminées à partir des contributions spécifiques des six groupes réduits indépendants, dans les méthylcétones :

R	Et	iPr	tBu	Pr	iBu	néoP
						
$\Delta\nu_R \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	150	775	1 100	375	650	1 275

ce qui conduit au système d'incréments :

$$\begin{array}{ll} \alpha_1 = 150 & \beta_1 = 225 \\ \alpha_2 = 625 & \beta_2 = 275 \\ \alpha_3 = 325 & \beta_3 = 625 \end{array} \quad (\text{Syst. « H}_\nu \text{ »})$$

La fréquence d'absorption d'une cétone s'obtiendra donc par l'expression :

$$\nu_H^{\text{calc}} = \nu_0^H - \Delta\nu_H \quad (3) \quad \nu_0^H = 36\,050 \text{ cm}^{-1} \text{ (acétone),}$$

$\Delta\nu_H$  étant calculé d'après les équations (1) et (2).

La vérification de cette règle est faite dans le tableau VI où nous avons porté, pour les diverses cétones, les quantités :

$$S = \Delta\nu_R + \Delta\nu_{R'}, \quad aP = 2 \cdot 10^{-4} \Delta\nu_R \cdot \Delta\nu_{R'}, \quad \Delta\nu_H^{\text{calc}} = S - aP,$$

$$\nu_H^{\text{calc}} = 36\,050 - \Delta\nu_H^{\text{calc}}, \quad \lambda_H^{\text{calc}} = \frac{10^7}{\nu_H^{\text{calc}}} \text{ (m}\mu\text{)}, \text{ la valeur expérimentale } \lambda_H^{\text{obs}}$$

et enfin la différence  $\lambda_H^{\text{obs}} - \lambda_H^{\text{calc}}$ . La précision de la règle est excellente

TABLEAU VI

Cétones	S	aP	$\Delta\nu_H^{\text{calc}}$	$\nu_H^{\text{calc}}$	$\lambda_H^{\text{calc}}$	$\lambda_H^{\text{obs}}$	Ecart
Me CO Me . . . . .	0	0	0	—	—	277,5	—
Me CO Et . . . . .	150	0	150	35 900	278,5	278,5	0
Me CO Pr . . . . .	375	0	375	35 675	280,3	280,3	0
Me CO iPr . . . . .	775	0	775	35 275	283,5	283,5	0
Me CO iBu . . . . .	650	0	650	35 400	282,5	282,5	0
Me CO sBu . . . . .	1 000	0	1 000	35 050	285,3	285,5	+ 0,2
Me CO tBu . . . . .	1 100	0	1 100	34 950	286,1	286	— 0,1
Me CO néoP . . . . .	1 275	0	1 275	34 775	287,6	287,5	— 0,1
Me CO diEt Me . . . . .	1 225	0	1 225	34 825	287,2	287,5	+ 0,3
Me CO tPent . . . . .	1 325	0	1 325	34 725	288,0	288	0
Et CO Et . . . . .	300	4	296	35 754	279,7	279,5	— 0,2
Et CO Pr . . . . .	525	12	513	35 537	281,4	281,5	+ 0,1
Et CO iPr . . . . .	925	24	901	35 149	284,5	284,5	0
Et CO (iBu). . . . .	800	20	780	35 270	283,5	283,5	0
Et CO sBu . . . . .	1 150	30	1 120	34 930	286,3	286	— 0,3
Et CO tBu . . . . .	1 250	33	1 217	34 833	287,1	287	— 0,1
Pr CO Pr . . . . .	750	28	722	35 328	283,1	283	— 0,1
Pr CO iPr . . . . .	1 150	58	1 092	34 958	286,1	286	— 0,1
Pr CO iBu . . . . .	1 025	48	977	35 073	285,1	285	— 0,1
Pr CO sBu . . . . .	1 375	76	1 299	34 751	287,8	287,5	— 0,3
Pr CO tBu . . . . .	1 475	82	1 393	34 657	288,5	288,5	0
Pr CO néoP . . . . .	1 650	96	1 554	34 496	289,9	290	+ 0,1
Pr CO diEt Me . . . . .	1 600	92	1 508	34 542	289,5	289,5	0
iPr CO iPr . . . . .	1 550	120	1 430	34 620	288,9	289	+ 0,1
iPr CO tBu . . . . .	1 875	170	1 705	34 345	291,2	291	— 0,2
iBu CO iBu . . . . .	1 300	84	1 216	34 834	287,1	287	— 0,1
iBu CO tBu . . . . .	1 750	144	1 606	34 444	290,3	290	— 0,3
tBu CO tBu . . . . .	2 200	242	1 958	34 092	293,3	296	+ 2,7
tBu CO néoP . . . . .	2 375	280	2 095	33 955	294,5	294,5	0
tBu CO diEt Me . . . . .	2 325	270	2 055	33 995	294,2	294	— 0,2
néoP CO (iBu) . . . . .	1 925	166	1 759	34 291	291,6	292	+ 0,4

puisque les écarts, moyen  $\pm 0,15$  m $\mu$  et maximum  $\pm 0,4$  m $\mu$ , sont de l'ordre de grandeur des erreurs de mesures. Seule l'hexaméthylacétone constitue une nette exception, la valeur observée excédant de 2,7 m $\mu$  la



valeur calculée. Pour ce composé, qui porte le maximum de ramifications en  $\alpha$ , il n'y a pas de contraction apparente entre les deux groupes tertiobutyles.

IV. — *Détermination des effets de solvant en fonction de la structure.*

— L'influence propre du milieu sur la fréquence d'absorption d'une cétone donnée, lorsqu'on passe d'une solution dans l'hexane à une solution dans le solvant  $s$ , plus polaire, peut être représentée par la quantité :

$$y = \nu_s - \nu_H. \quad (4)$$

TABLEAU VII. — *Effet de solvant.*

Cétones	$y_A = \nu_A - \nu_H$	$y_E = \nu_E - \nu_H$
Me CO Me . . . . .	700	I 700
Me CO Et . . . . .	650	I 550
Me CO Pr . . . . .	575	I 425
Me CO <i>i</i> Pr . . . . .	500	I 275
Me CO <i>i</i> Bu . . . . .	500	I 300
Me CO <i>s</i> Bu . . . . .	450	I 200
Me CO <i>t</i> Bu . . . . .	450	I 150
Me CO néoP . . . . .	425	I 075
Me CO diEt Me . . . . .	425	I 100
Me CO <i>t</i> Pent . . . . .	425	I 050
Et CO Et . . . . .	575	I 325
Et CO Pr . . . . .	525	I 250
Et CO <i>i</i> Pr . . . . .	450	I 150
Et CO ( <i>i</i> Bu) . . . . .	450	I 150
Et CO <i>s</i> Bu . . . . .	425	I 075
Et CO <i>t</i> Bu . . . . .	375	I 000
Pr CO Pr . . . . .	450	I 175
Pr CO <i>i</i> Pr . . . . .	400	I 075
Pr CO <i>i</i> Bu . . . . .	400	I 100
Pr CO <i>s</i> Bu . . . . .	375	I 000
Pr CO <i>t</i> Bu . . . . .	350	925
Pr CO néoP . . . . .	350	900
Pr CO diEt Me . . . . .	350	925
<i>i</i> Pr CO <i>i</i> Pr . . . . .	350	975
<i>i</i> Pr CO <i>t</i> Bu . . . . .	300	800
<i>i</i> Bu CO <i>i</i> Bu . . . . .	375	I 000
<i>i</i> Bu CO <i>t</i> Bu . . . . .	300	925
<i>t</i> Bu CO <i>t</i> Bu . . . . .	200	550
<i>t</i> Bu CO néoP . . . . .	225	600
<i>t</i> Bu CO diEt Me . . . . .	225	700
néoP CO ( <i>i</i> Bu) . . . . .	225	— (1)

(1) Cétone insoluble dans l'eau

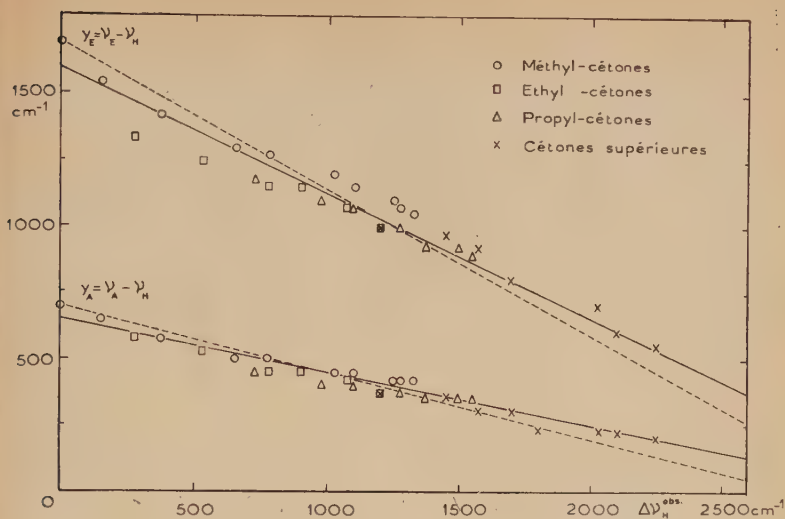


Fig. 4.

D'après les valeurs des tableaux I, II et III on peut faire les remarques qualitatives suivantes.

1° Pour une cétone quelconque, la fréquence d'absorption augmente en même temps que la polarité du milieu.

2° Pour une série de cétones homologues, le déplacement bathochrome de la bande dû à l'effet de solvant est de plus en plus amorti à mesure que le nombre de substitutions augmente en  $\alpha$  et  $\beta$  du carbonyle.

3° Pour les cétones très ramifiées, les modifications du spectre par un milieu polaire sont beaucoup plus petites que celles qui sont directement imputables à l'environnement moléculaire.

On peut raisonnablement supposer que l'effet du solvant demeure lié à la structure réduite des cétones. Mais le problème est de chiffrer quantitativement les variations de  $y_s$  en fonction de cette structure. Dans ce but nous avons porté sur la figure 4 les valeurs du tableau VII :

$$y_A = \nu_A - \nu_H \quad \text{et} \quad y_E = \nu_E - \nu_H$$

en fonction de la quantité  $\Delta\nu_H$  considérée comme « paramètre de structure ».

Pour les deux solvants, les points représentatifs des diverses cétones sont disposés d'une manière similaire : on constate une décroissance assez régulière de  $y_s$  à mesure que  $\Delta\nu_H$  augmente, ce qui confirme la relation de l'effet de solvant avec la structure réduite. Toutefois les méthylcétones sont toutes situées au-dessus des autres cétones et l'acé-

tone se détache encore plus nettement, surtout dans l'eau. Il paraît y avoir une amorce de courbure dans la répartition des points.

Ce résultat n'est pas surprenant. D'après les quelques considérations théoriques que nous développerons dans le chapitre IV, on ne peut pas s'attendre à ce que les effets de solvant, régis par diverses forces d'interaction électrostatiques, obéissent à des lois simples en fonction de la structure. Mais, vu l'impossibilité de déterminer actuellement ces lois d'une manière précise, il nous a paru plus raisonnable de représenter les variations de  $y_s$  par une formule linéaire approchée, valable uniquement dans le domaine de fréquences où nous avons travaillé. Les deux meilleures droites passant par l'ensemble des points expérimentaux sont tracées en traits pleins sur la figure 4.

Elles correspondent à l'équation :

$$y_s = A_s - B_s \Delta \nu_H \quad (5)$$

qui traduit la répartition réelle des cétones avec une précision de  $\pm 50 \text{ cm}^{-1}$  dans l'alcool et  $\pm 100 \text{ cm}^{-1}$  dans l'eau, ce qui constitue déjà une bonne approximation.

Les valeurs de  $A_s$  et  $B_s$ , qu'on peut appeler *paramètres de solvant*, sont respectivement :

	Alcool	Eau
$A_s$ . . .	650	1 600 ( $\text{cm}^{-1}$ )
$B_s$ . . .	0,20	0,47

V. — *Calcul de la position du maximum des cétones dans l'alcool et dans l'eau.* — 1° CALCUL A PARTIR DES FRÉQUENCES D'ABSORPTION DANS L'HEXANE. — Les relations (4) et (5) entraînent :

$$\nu_s = \nu_H + A_s - B_s \Delta \nu_H,$$

soit :

$$\nu_s^{\text{calc}} = (\nu_H^H + A_s) - (1 + B_s)(S - aP) \quad (6)$$

avec :

	Alcool	Eau
$\nu_H^H + A_s$ . . .	36 700	37 650 ( $\text{cm}^{-1}$ )
$1 + B_s$ . . .	1,20	1,47

L'expression (6) est analogue, dans sa forme, au facteur  $(1 + B_s)$  près, à l'équation (3) obtenue pour l'hexane. Les deux formules pratiques de calcul pour l'alcool et l'eau s'écrivent donc :

$$\nu_A^{\text{calc}} = 36 700 - 1,20(S - aP)$$

$$\nu_E^{\text{calc}} = 37 650 - 1,47(S - aP)$$

le paramètre de contraction conservant partout la valeur :

$$a = 2,10^{-4} \text{ (cm)}$$

et les quantités S et P étant calculées à partir du système d'incréments de substitutions « H<sub>v</sub> » (p. 774).

La vérification de ces deux règles est faite dans le tableau VIII où l'on compare les valeurs de  $\lambda_s^{\text{obs}}$  à celles de  $\lambda_s^{\text{calc}} = \frac{10^7}{\nu_s^{\text{calc}}} (\text{m}\mu)$ .

TABLEAU VIII

Cétones	$\nu_A^{\text{calc}}$	$\lambda_A^{\text{calc}}$	$\lambda_A^{\text{obs}}$	Ecart	$\nu_E^{\text{calc}}$	$\lambda_E^{\text{calc}}$	$\lambda_E^{\text{obs}}$	Ecart
Me CO Me . . . . .	36 700	272,5	272	— 0,5	37 650	265,6	265	— 0,6
Me CO Et . . . . .	36 520	273,8	273,5	— 0,3	37 430	267,2	267	— 0,2
Me CO Pr. . . . .	36 250	275,9	276	+ 0,1	37 099	269,6	269,5	— 0,1
Me CO iPr . . . . .	35 765	279,6	279,5	— 0,1	36 511	273,9	273,5	— 0,4
Me CO iBu . . . . .	35 920	278,4	278,5	+ 0,1	36 604	272,5	272,5	0
Me CO sBu . . . . .	35 500	281,7	282	+ 0,3	36 180	276,4	276	— 0,4
Me CO tBu . . . . .	35 380	282,6	282,5	— 0,1	36 033	277,5	277	— 0,5
Me CO néoP. . . . .	35 170	284,3	284	— 0,3	35 776	279,5	279	— 0,5
Me CO diEt Me . . . . .	35 230	283,9	284	+ 0,1	35 849	278,9	278,5	— 0,4
Me CO tPent. . . . .	35 110	284,8	284,5	— 0,3	35 703	280,1	279,5	— 0,6
Et CO Et. . . . .	36 345	275,1	275	— 0,1	37 215	268,7	269,5	+ 0,8
Et CO Pr. . . . .	36 084	277,1	277,5	+ 0,4	36 896	271,0	272	+ 1,0
Et CO iPr . . . . .	35 619	280,8	281	+ 0,2	36 325	275,3	275,5	+ 0,2
Et CO (iBu). . . . .	35 764	279,6	280	+ 0,4	36 503	274,0	274,5	+ 0,5
Et CO sBu . . . . .	35 356	282,8	282,5	— 0,2	36 004	277,7	277,5	— 0,9
Et CO tBu . . . . .	35 240	283,8	284	+ 0,2	35 861	278,9	279	+ 0,1
Pr CO Pr. . . . .	35 834	279,1	279,5	+ 0,4	36 589	273,3	274	+ 0,7
Pr CO iPr . . . . .	35 390	282,6	283	+ 0,4	36 044	277,4	277,5	+ 0,1
Pr CO iBu . . . . .	35 528	281,5	282	+ 0,5	36 214	276,1	276,5	+ 0,4
Pr CO sBu . . . . .	35 141	284,6	284,5	— 0,1	35 741	279,8	279,5	— 0,3
Pr CO tBu . . . . .	35 028	285,5	285,5	0	35 602	280,9	281	+ 0,1
Pr CO néoP. . . . .	34 835	287,1	287	— 0,1	35 365	282,8	282,5	— 0,3
Pr CO diEt Me . . . . .	34 890	286,6	286,5	— 0,1	35 434	282,2	282	— 0,2
iPr CO iPr . . . . .	34 984	285,8	286	+ 0,2	35 548	281,3	281	— 0,3
iPr CO tBu . . . . .	34 654	288,6	288,5	— 0,1	35 143	284,5	284,5	0
iBu CO iBu . . . . .	35 241	283,8	284	+ 0,2	35 862	278,9	279	+ 0,1
iBu CO tBu . . . . .	34 773	287,6	287,5	— 0,1	35 289	283,4	282,5	— 0,9
tBu CO tBu . . . . .	34 350	291,1	294	+ 2,9	34 772	287,6	291	+ 3,4
tBu CO néoP. . . . .	34 186	292,5	292,5	0	34 570	289,3	289,5	+ 0,2
tBu CO diEt Me . . . . .	34 234	292,1	292	— 0,1	34 630	288,8	288	— 0,8
néoP CO (iBu) . . . . .	34 589	289,1	290	+ 0,9	35 064	285,2	—	—

Dans l'alcool, l'écart moyen  $\lambda_A^{\text{obs}} - \lambda_A^{\text{calc}}$ , pour l'ensemble des cétones étudiées à l'exception de l'hexaméthylacétone, est  $\pm 0,25 \text{ m}\mu$  et l'écart maximum  $0,9 \text{ m}\mu$ . Dans l'eau, les écarts sont un peu plus grands (res-

pectivement  $\pm 0,4 \text{ m}\mu$  et  $\pm 1 \text{ m}\mu$ ), mais l'approximation demeure encore très admissible.

Il est probable que des règles analogues aux précédentes pourraient être établies pour d'autres solvants polaires, hydroxylés ou non, et même pour des mélanges de solvants.

2° SIGNIFICATION DES PARAMÈTRES DE SOLVANT  $A_s$  et  $B_s$ . — *Le premier paramètre*  $A_s$ , défini par la formule (5), n'est autre que la valeur de  $y_s$  lorsque  $\Delta\nu_H = 0$ , c'est-à-dire la variation de fréquence subie par la cétone de base, l'acétone, lorsqu'on passe d'un solvant neutre tel que l'hexane, à un solvant polaire  $s$  tel que l'alcool ou l'eau. Il est donc caractéristique du solvant et l'on peut considérer qu'il chiffre en  $\text{cm}^{-1}$  « la force » de celui-ci, de même que  $\Delta\nu_H$  chiffre « l'effet de structure » pour une cétone quelconque dans l'hexane.

Dans ces conditions, *le deuxième paramètre*  $B_s = \frac{A_s - y_s}{\Delta\nu_H}$  représente la diminution de l'effet de solvant pour un effet de structure unité.

Si l'on pose  $b_s = \frac{B_s}{A_s}$ , on obtient des valeurs sensiblement égales pour l'alcool et pour l'eau :

$$b_A = 3,08 \cdot 10^{-4} \quad b_E = 2,94 \cdot 10^{-4} \quad \text{soit} \quad b \simeq 3 \cdot 10^{-4} \text{ (cm)}.$$

Avec ces notations :  $A_s - y_s = bA_s\Delta\nu_H$ , ce qui montre que la diminution de l'effet de solvant est sensiblement proportionnelle d'une part à la « force » du milieu, d'autre part à l'effet de structure, le coefficient de proportionnalité étant  $b$ . Ce nouveau paramètre est donc numériquement égal à la variation de l'effet de solvant lorsqu'on passe de l'acétone à une cétone fictive de structure unité ( $\Delta\nu_H = 1 \text{ cm}^{-1}$ ) dans un solvant fictif de force unité ( $A_s = 1 \text{ cm}^{-1}$ ). Il traduit en quelque sorte la réponse du groupe carbonyle, ou encore sa sensibilité, à l'action du solvant.

Si l'on revient au paramètre  $A_s$ , on peut encore remarquer que le rapport  $\frac{A_E}{A_A} = \frac{1600}{650} = 2,46$  est du même ordre de grandeur que le rap-

port des constantes diélectriques des deux milieux  $\frac{D_E}{D_A} = \frac{8,1}{25,8} = 3,1$ .

Enfin la quantité  $\nu_0^H + A_s$  qui s'introduit dans la formule (6) représente théoriquement la fréquence de l'acétone dans le solvant  $s$ . Ceci n'est d'ailleurs pas rigoureusement vérifié, les droites choisies :  $y_s = A_s - B_s\Delta\nu_H$  (fig. 4, traits pleins) ne passant pas exactement par les points représentatifs de l'acétone.

Si l'on trace deux autres droites passant cette fois par ces points (fig. 4, traits discontinus) et d'équations :

$$y_A' = 700 - 0,25\Delta\nu_H$$

$$y_E' = 1700 - 0,55\Delta\nu_H$$



la nouvelle loi obtenue :

$$y'_s = A'_s - B'_s \Delta\nu_H \quad (7)$$

un peu moins bien vérifiée que la précédente, offre cependant l'intérêt de conduire à une expression très simple des déplacements  $\Delta\nu_s$ . En effet :

pour une cétone quelconque  $R-CO-R'$  :

$$\nu_s = \nu_H + y'_s ;$$

pour l'acétone :

$$\nu_0^s = \nu_H + A'_s ;$$

par conséquent :

$$\Delta\nu_s = \nu_0^s - \nu_s = \Delta\nu_H + B'_s \Delta\nu_H,$$

ou :

$$\Delta\nu_s = k_s \Delta\nu_H \quad (8)$$

en posant :

$$k_s = 1 + B'_s.$$

Dans ces conditions, les déplacements  $\Delta\nu_s$  d'une cétone donnée, par rapport à l'acétone, dans un solvant polaire  $s$ , sont proportionnels à ceux observés dans l'hexane avec les coefficients :

$$k_A = 1,25 \quad \text{et} \quad k_E = 1,55.$$

— La formule (8) permet d'établir à partir de la règle  $\Delta\nu_H = S - aP$ , des règles similaires  $\Delta\nu_s = S_s - a_s P_s$  et par suite des systèmes d'incrémentes de substitutions «  $A_v$  » et «  $E_v$  », analogues au système «  $H_v$  » valable pour l'hexane.

— Il est également possible, par une approximation simple, de passer à des règles en longueur d'onde :

$$\Delta\lambda_s = S'_s - a'_s P'_s.$$

— Enfin, grâce à une nouvelle approximation, on peut supprimer le terme de contraction pour aboutir à des lois un peu moins rigoureuses mais plus simples.

3° RÈGLES  $\Delta\nu_s = S_s - a_s P_s$  ET  $\Delta\lambda_s = S'_s - a'_s P'_s$ . CALCUL DES PARAMÈTRES DE CONTRACTION.

A. — *Règles en fréquence* :  $\Delta\nu_s = S_s - a_s P_s$ . — L'équation (8)  $\Delta\nu_s = k_s \Delta\nu_H$  donne, en tenant compte de (1) :

$$\Delta\nu_s = k_s S - a k_s P,$$

relation générale qui, dans le cas des méthylcétones, devient :

$$\nu_R^s = k_s \Delta\nu_R^H \quad (9)$$

Les valeurs des contributions spécifiques des groupes R dans l'alcool ou dans l'eau, sont donc proportionnelles à celles dans l'hexane ; il en est évidemment de même pour les incréments de substitutions  $\alpha_i$  et  $\beta_i$ .

Si l'on pose :

$$S_s = \Delta\nu_R^s + \Delta\nu_{R'}^s = k_s S$$

et :

$$P_s = \Delta\nu_R^s \cdot \Delta\nu_{R'}^s = k_s^2 P$$

il vient :

$$\Delta\nu_s = S_s - \frac{a}{k_s} P_s = S_s - a_s P_s$$

Les paramètres de contraction  $a_s$  sont donc reliés au paramètre  $a$  par la relation :

$$a_s = \frac{a}{k_s} \quad (10)$$

avec les valeurs numériques :

$$a_A = 1,6 \cdot 10^{-4} \quad a_E = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ (cm)}$$

B. — *Passage des fréquences aux longueurs d'onde.* — Les déplacements  $\Delta\lambda_s$  se déduisent des variations de fréquence  $\Delta\nu_s$  par l'expression :

$$\Delta\lambda_s = \lambda_0^s \frac{\Delta\nu_s}{\nu_s} = k_s \frac{\lambda_0^s}{\nu_s} \Delta\nu_H$$

soit :

$$\Delta\lambda_s = X_s \Delta\nu_H \quad (11)$$

en posant :

$$X_s = k_s \frac{\lambda_0^s}{\nu_s}$$

La quantité  $X_s$  n'est pas constante puisqu'elle dépend des valeurs de  $\nu_s$ . Mais pour l'ensemble des cétones considérées, les modifications de fréquences demeurent relativement faibles, l'intervalle total de variation étant inférieur à 10 p. 100. On est donc autorisé à prendre pour  $\nu_s$  une valeur moyenne représentant le milieu de cet intervalle, ce qui donne pour  $X_s$  les valeurs du tableau ci-dessous :

Solvant	$\nu_0$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_{\max}$	$\nu_{\text{moy}}$	$\lambda_0$ (m $\mu$ )	$k_s$	$10^4 X_s$
Hexane . .	36 050	33 800	34 900	277,5	1	79,5
Alcool . .	36 750	34 000	35 350	272	1,25	96,5
Eau. . .	37 750	34 350	36 050	265	1,55	114

A titre de vérification, nous avons porté sur la figure 5 les valeurs observées de  $\Delta\lambda_A$  en fonction de  $\Delta\nu_H$  et nous obtenons effectivement une droite de pente  $X_A \simeq 96,5 \cdot 10^{-4}$ .

Comme on l'a fait pour les fréquences, on peut alors définir, pour les déplacements spécifiques en longueur d'onde, les incréments de groupes :

$$\Delta\lambda_R^s = X_s \Delta\nu_R^H \quad (12)$$

et calculer les coefficients de contraction :

$$a'_s = \frac{a}{X_s} \quad (13)$$

$$a_H = 0,025 \quad a'_A = 0,021 \quad a'_E = 0,018 \text{ (m}\mu^{-1}\text{)}.$$

*Vérification.* — Le graphique de la figure 6 donne les valeurs observées pour la contraction dans l'alcool :  $C'_A = (\Delta\lambda_R^A + \Delta\lambda_{R'}^A) - \Delta\lambda_{A_s}^{\text{obs}}$

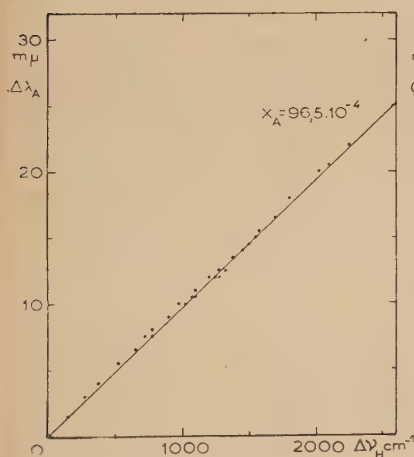


Fig. 5.

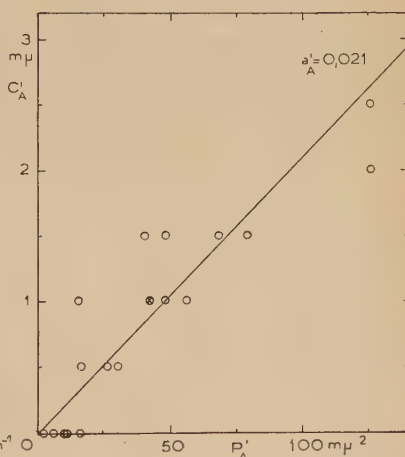


Fig. 6.

en fonction du produit :  $P'_A = \Delta\lambda_H^A \cdot \Delta\lambda_{R'}^A$ . Compte tenu de la précision des mesures, les points représentatifs se trouvent bien groupés autour de la droite de pente  $a'_A = 0,021$ .

4° RÈGLES APPROCHÉES « SANS CONTRACTION ». — Dans la relation fondamentale (1) :  $\Delta\nu_H = S - aP$ , la contraction  $C = aP$  représente un terme correctif qui permet d'atteindre une excellente précision pour les règles de calcul que nous en avons déduites dans les différents solvants. Si l'on se contente d'une précision un peu moindre, on peut essayer de

faire disparaître le terme de contraction  $aP$  en l'intégrant dans le terme  $S$ . Pour cela on considérera que, dans l'intervalle de fréquences étudiées :

$$P \simeq mS \quad \text{et par suite} \quad \Delta\nu_H \simeq 1 - amS.$$

En représentant graphiquement  $P$  en fonction de  $S$  (fig. 7) on constate que l'on peut adopter la valeur  $m = 350 \text{ cm}^{-1}$  qui conduit à :

$$\Delta\nu_H = 0,93 S \quad (14)$$

et comme :

$$\Delta\nu_H = \overline{\Delta\nu}_R^H + \overline{\Delta\nu}_{R'}^H \quad (\text{sans contraction})$$

il en résulte :

$$\overline{\Delta\nu}_R^H = 0,93 \Delta\nu_R^H \quad (15)$$

De même pour les autres solvants :

$$\Delta\nu_s = 0,93 k_s S \quad (16)$$

et :

$$\overline{\Delta\nu}_R^s = 0,93 k_s \Delta\nu_R^H \quad (17)$$

$$\overline{\Delta\nu}_R^A = 1,16 \Delta\nu_R^H \quad \overline{\Delta\nu}_R^E = 1,44 \Delta\nu_R^H$$

et en longueur d'onde :

$$\Delta\lambda_s = 0,93 X_s S \quad (18)$$

et :

$$\overline{\Delta\lambda}_R^s = 0,93 X_s \Delta\nu_R^H \quad (19)$$

$$\overline{\Delta\lambda}_R^H = 74 \cdot 10^{-4} \Delta\nu_R^H \quad \overline{\Delta\lambda}_R^A = 90 \cdot 10^{-4} \Delta\nu_R^H \quad \overline{\Delta\lambda}_R^E = 106 \cdot 10^{-4} \Delta\nu_R^H.$$

Comme confirmation la figure 8 montre que la droite représentative

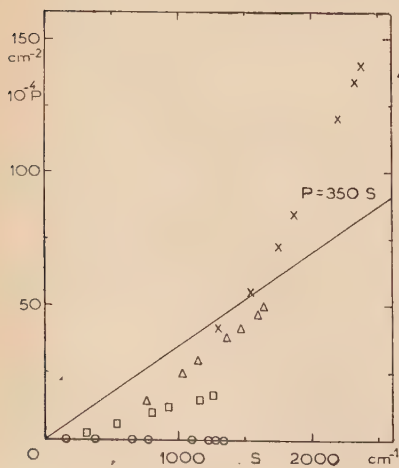


Fig. 7.

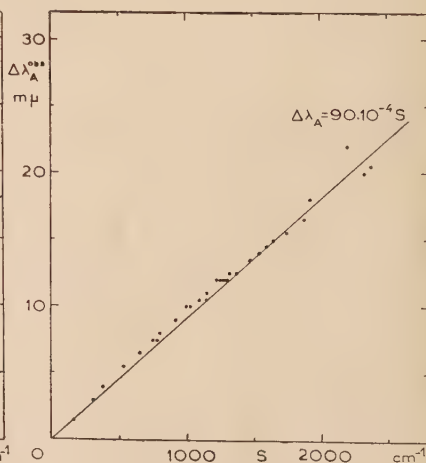


Fig. 8.

des valeurs de  $\Delta\lambda_{\lambda}^{\text{obs}}$  en fonction de  $S = \Delta\nu_{\text{R}}^{\text{H}} + \Delta\nu_{\text{R}}^{\text{H}}$ , possède bien une pente sensiblement égale à  $90 \cdot 10^{-4}$ .

A titre d'exemple nous avons calculé, pour l'alcool, les déplacements spécifiques des groupes réduits  $\Delta\lambda_{\text{R}}^{\text{A}}$  et  $\overline{\Delta\lambda}_{\text{R}}^{\text{A}}$  ainsi que les systèmes d'incrémentations de substitutions correspondants  $\Delta_{\lambda}$  et  $\overline{\Delta}_{\lambda}$ . Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau IX.

TABLEAU IX

R	$\Delta\nu_{\text{R}}^{\text{H}}$	$96,5 \cdot 10^{-4}$ $\Delta\nu_{\text{R}}^{\text{H}}$	$90 \cdot 10^{-4}$ $\Delta\nu_{\text{R}}^{\text{H}}$	$\Delta\lambda_{\text{R}}^{\text{A}}$ (m $\mu$ )	$\overline{\Delta\lambda}_{\text{R}}^{\text{A}}$ (m $\mu$ )
Et . . . . .	150	1,45	1,35	1,5	1,5
iPr. . . . .	775	7,48	6,97	7,5	7
tBu. . . . .	1 100	10,6	9,90	10,5	10
Pr . . . . .	375	3,62	3,38	3,5	3,5
iBu. . . . .	650	6,27	5,85	6	6
néoP . . . . .	1 275	12,3	11,5	12	11,5
$\alpha_i, \beta_i$	Syst. « $\text{H}_{\nu}$ »	$96,5 \cdot 10^{-4}$ « $\text{H}_{\nu}$ »	$90 \cdot 10^{-4}$ « $\text{H}_{\nu}$ »	Syst. « $\Delta_{\lambda}$ »	Syst. « $\overline{\Delta}_{\lambda}$ »
$\alpha_1$ . . . . .	150	1,45	1,35	1,5	1,5
$\alpha_2$ . . . . .	625	6,03	5,62	6	5,5
$\alpha_3$ . . . . .	325	3,14	2,92	3	3
$\beta_1$ . . . . .	225	2,17	2,02	2	2
$\beta_2$ . . . . .	275	2,66	2,48	2,5	2,5
$\beta_3$ . . . . .	625	6,03	5,62	6	5,5

On voit que le système approché «  $\overline{\Delta}_{\lambda}$  » est tout à fait semblable au système empirique proposé dans notre travail préliminaire. La différence de 0,5 m $\mu$  sur la troisième substitution  $\alpha$  provient simplement du fait que nous avons éliminé ici les valeurs anormales de l'hexaméthyl-acétone, alors que nous en avons tenu compte dans notre étude antérieure.



## CHAPITRE III

**Le spectre ultraviolet des  $\beta$ -cétols aliphatiques :  
influence du groupe hydroxyle  
sur la position du maximum d'absorption.**

TABLEAU X

N°	Cétols	$\lambda'_H$	$\varepsilon_H$	$\lambda_H$	$\lambda'_H - \lambda_H$
1	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ . . . . .	279,5	15	278,5	+ 1
2	$\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ . . . . .	284	22	283,5	+ 0,5
3	$\text{CH}_3\text{COCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OH}$ . . . . .	286	25	285,5	+ 0,5
4	$\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$ . . . . .	286,5	23	286	+ 0,5
5	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CHOHCH}_3$ . . . . .	278,5	24	280,3	— 1,8
6	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CHOHC}(\text{CH}_3)_3$ . . . . .	278,5	38	280,5	— 2
7	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CHOHCH}_3$ . . . . .	281	25	281,5	— 0,5
8	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COCH}_2\text{CHOHCH}_3$ . . . . .	283	27	283	0
9	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}_2\text{CHOHCH}_3$ . . . . .	284	32	286	— 2
10	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COCH}_2\text{CHOHCH}_3$ . . . . .	283	30	285	— 2
11	$(\text{CH}_3)_2\text{CCH}_2\text{COCH}_2\text{CHOHCH}_3$ . . . . .	287,5	35	290	— 2,5
12	$\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CHOHCH}_3$ . . . . .	286	25	285,5	+ 0,5
13	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CHOHC}_4\text{H}_9$ . . . . .	286	37	286	0
14	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CHOHCH}_3$ . . . . .	288	44	289,5	— 1,5
15	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COCH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CHOHC}_3\text{H}_7$ . . . . .	293,5	55	293,3	0
16	$\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_2\text{CHOHCH}_3$ . . . . .	288	25	288	0
17	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)_2$ . . . . .	284	24	282,5	+ 1,5
18	$(\text{CH}_3)_2\text{COHCH}_2\text{COCH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)_2$ . . . . .	291	33	287	+ 4
19	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$ . . . . .	285	29	283,5	+ 1,5
20	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COCH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)\text{C}_3\text{H}_7$ . . . . .	286	31	(285)	(+ 1)
21	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . . . . .	289,5	36	288	+ 1,5
22	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COCH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . . . . .	289	33	(287)	(+ 2)
23	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COCH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$ . . . . .	290	42	289,6	+ 0,4
24	$(\text{CH}_3)_3\text{CCOCH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_3$ . . . . .	291	43	(290)	(+ 1)
25	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{COCH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ . . . . .	294	38	292	+ 2
26	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{COH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . . . . .	288,5	41	288,5	0
27	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COH}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$ . . . . .	291,5	63	291,6	0
28	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COCH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{COH}(\text{CH}_3)_2$ . . . . .	—	—	—	—

Nombres entre parenthèses : Valeurs observées pour la cétone « réduite » correspondante.  
Nombres en italiques : Valeurs calculées.

Le seul chromophore présent dans un  $\beta$ -cétol est le groupe carbonyle, mais on peut se demander quelles perturbations apporte au spectre de ce dernier l'introduction d'une fonction alcool en  $\beta$ .

Les résultats rapportés jusqu'ici à ce sujet sont à peu près inexistantes. Si quelques études ont été effectuées sur des  $\alpha$ -cétols (<sup>20</sup> à <sup>25</sup>), on ne trouve, à notre connaissance dans la littérature, qu'un seul spectre de  $\beta$ -cétol, celui de la pentanol-4 one-2 figurant dans une publication de Lowry et Lishmund (<sup>22</sup>). Ceux-ci observent un déplacement de 6 à 7 m $\mu$  vers le bleu, par rapport au maximum de la méthyl-propyl-cétone et

TABLEAU XI

N <sup>os</sup>	$\lambda'_A$	$\epsilon'_A$	$\lambda_A$	$\lambda'_A - \lambda_A$	$\lambda'_E$	$\epsilon'_E$	$\lambda_E$	$\lambda'_E - \lambda_E$	$\lambda'_A$	$\lambda_A$	$\lambda'_E$	$\lambda_E$
1	276	19	273,5	+ 2,5	270,5	21	267	+ 3,5	3,5	5	9	11,5
2	279,5	24	279,5	0	274,5	30	273,5	+ 1	4,5	4	9,5	10
3	282	27	282	0	277,5	32	276	+ 1,5	4	3,5	8,5	9,5
4	282,5	24	282,5	0	278,5	32	277	+ 1,5	4	3,5	8	9
5	277,5	24	276	+ 1,5	273	30	269,5	+ 3,5	1	4,3	5,5	10,8
6	278,5	37	276	+ 2,5	275	37	269,5	+ 5,5	0	4,5	3,5	11
7	277	26	277,5	- 0,5	272	32	272	0	4	4	9	9,5
8	280	28	279,5	+ 0,5	275	32	274	+ 1	3	3,5	8	9
9	283	32	283	0	279	40	277,5	+ 1,5	1	3	5	8,5
10	281,5	32	282	- 0,5	—	—	—	—	1,5	3	—	—
11	286,5	36	287	- 0,5	—	—	—	—	1	3	—	—
12	282	27	282	0	276,5	32	276	+ 0,5	4	3,5	9,5	9,5
13	282	38	282,5	- 0,5	278	47	277,5	+ 0,5	4	3,5	8	8,5
14	284,5	47	286,5	- 2	—	—	—	—	3,5	3	—	—
15	290	52	291,1	- 1	285,5	42	287,6	- 2	3,5	2,2	8	5,7
16	282	28	284,5	- 2,5	276	36	279,5	- 3,5	6	3,5	12	8,5
17	282	25	278,5	+ 3,5	277	29	272,5	+ 4,5	2	4	7	10
18	290	33	284	+ 6	287	35	279	+ 8	1	3	4	8
19	283	30	280	+ 3	278	37	274,5	+ 3,5	2	3,5	7	9
20	284	33	(282)	(+ 2)	280,5	41	(276,5)	(+ 4)	2	(3)	5,5	(8,5)
21	287,5	37	284,8	+ 2,7	283	47	280,1	+ 3	2	3,2	6,5	8
22	286,5	35	(284)	(+ 2,5)	282	46	(279)	(+ 3)	2,5	(3)	7	(8)
23	288,5	42	286,7	+ 1,8	285	50	282,4	+ 2,5	1,5	3	5	7
24	289	43	(287,5)	(+ 1,5)	285,5	49	(282,5)	(+ 3)	2	(2,5)	5,5	(7,5)
25	292,5	37	290	+ 2,5	—	—	—	—	1,5	2	—	—
26	285,5	42	287,4	0	282	54	280,8	+ 1,2	3	3	6,5	7,7
27	288	59	289,1	- 1	—	—	—	—	3,5	2,5	—	—
28	291	53	293,5	- 2,5	—	—	—	—	—	—	—	—

surtout une augmentation considérable d'intensité ( $\epsilon = 171$ ), mais nous

(<sup>20</sup>) HEROLD, Z. phys. Chem. (Leipzig), 1932, B 18, 265.

(<sup>21</sup>) T. M. LOWRY et W. C. G. BALDWIN, J. Chem. Soc., 1935, 704.

(<sup>22</sup>) T. M. LOWRY et R. E. LISHMUND, J. Chem. Soc., 1935, 1313.

(<sup>23</sup>) E. A. BRAUDE et C. J. TIMMONS, J. chem. Soc., 1953, 3144.

(<sup>24</sup>) O. SCHINDLER et T. REICHSTEIN, Helv. chim. Acta, 1954, 37, 667.

(<sup>25</sup>) R. C. COOKSON et S. H. DANDEGAONKER, J. chem. Soc., 1955, 352.

avons déjà signalé <sup>(26)</sup> que ce résultat assez surprenant paraît dû à la présence de traces d'acétylacétone, dans l'échantillon utilisé par les auteurs anglais.

Nous avons donc examiné les courbes d'une trentaine de  $\beta$ -cétoles à fonction alcool primaire, secondaire ou tertiaire, dans l'hexane, l'alcool et l'eau. Nous nous sommes assuré que tous les corps étudiés étaient non des mélanges d'isomères mais des composés définis dont nous avons caractérisé la structure de façon certaine et vérifié soigneusement la pureté (\*). Toutes les fois que cela a été possible nous avons mesuré les spectres au moyen de solutions M/100. Dans l'eau, la faible solubilité des produits nous a souvent contraint à utiliser des solutions M/400 ou M/800. Malgré toutes les précautions prises, la précision de nos déterminations est, dans l'ensemble, légèrement inférieure à celle que nous avons indiquée pour les cétones.

Nos résultats sont rassemblés dans les tableaux X et XI, pour les  $\beta$ -cétoles primaires, secondaires et tertiaires, classés d'après le nombre de ramifications qu'ils portent entre les deux groupements fonctionnels. Pour chaque solvant nous avons indiqué les valeurs suivantes :

$\lambda'_s$  : longueur d'onde du maximum d'absorption du cétole.

$\varepsilon'_s$  : coefficient d'extinction moléculaire.

$\lambda_s$  : longueur d'onde observée pour la cétone ayant une chaîne carbonée (ou à défaut une structure réduite), identique à celle du cétole.

$\lambda'_s - \lambda_s$  : déplacement du cétole par rapport à la cétone correspondante.

$y'_s = \lambda_{II} - \lambda'_s$  et  $y_s = \lambda_{II} - \lambda_s$  : quantités traduisant l'effet du solvant respectivement sur le cétole et la cétone.

I. — **Remarques générales.** — 1° *Le spectre d'un  $\beta$ -cétole donné a une forme analogue à celui de la cétone saturée correspondante et sa position est très voisine.* La notion de structure réduite, l'influence des ramifications en  $\alpha$  et  $\beta$  du carbonyle, les effets de solvant, demeurent valables en première approximation.

2° *On observe cependant :*

— une exaltation plus ou moins marquée de l'intensité de la bande (de 10 à 90 p. 100 suivant les cas) ;

— des fluctuations de la position du maximum par rapport à celui de la cétone, toujours faibles (inférieures à 5 m $\mu$ ), mais irrégulières en grandeur et en signe, aussi bien pour différents cétoles dans un solvant donné que pour un même cétole dans les divers solvants.

(26) P. MARONI et J. E. DUBOIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, 126.

(\*) Les méthodes de préparation et de purification des cétoles sont décrites dans la troisième partie, chap. premier et II.

3° *Les effets de deux groupes hydroxyles*, de part et d'autre du carbonyle, s'ajoutent sensiblement comme le montre la comparaison des spectres du diacétone-alcool et du triacétone-dialcool (nos 17 et 18).

L'influence du groupe OH en  $\beta$  sur le spectre de la molécule cétonique est donc un phénomène complexe qui dépend simultanément de la structure du cétol et de la polarité du milieu. Nous avons essayé de préciser le rôle de ces deux facteurs sur les variations du maximum d'absorption.

II. — *Influence de la structure du cétol.* — 1° *Les cétoles primaires et tertiaires* qui ne portent pas de ramification en  $\alpha$  ont leurs bandes d'absorption décalées de 1 à 5 m $\mu$ . vers le rouge par rapport à celles des cétones correspondantes. Ce glissement, d'autant plus marqué que la polarité du milieu augmente, est presque complètement annulé lorsque le cétol porte un ou deux substituants en  $\alpha$  et devient même négatif dans quelques cas.

2° *Les cétoles secondaires du type* :  $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-$ , faiblement déplacés vers le bleu dans l'hexane, présentent un décalage bathochrome croissant dans l'alcool et dans l'eau. La présence de deux substitutions méthyle ou d'une isopropyle en  $\alpha$  paraît inverser le phénomène : le glissement reste alors hypsochrome et de plus en plus accentué quand on passe de l'hexane à l'eau (nos 15 et 16).

III. — *Influence de la polarité du milieu.* — L'examen des dernières colonnes du tableau XI, où nous avons comparé les effets de solvant sur les cétoles :  $y'_A = \lambda'_H - \lambda'_A$ ,  $y'_E = \lambda'_H - \lambda'_E$  et sur les cétones correspondantes :  $y_A = \lambda_H - \lambda_A$ ,  $y_E = \lambda_H - \lambda_E$  montre que :

— pour tous les cétoles, primaires, secondaires ou tertiaires, ne portant pas de ramification entre les deux groupes fonctionnels, l'influence du milieu est plus ou moins fortement diminuée, les cas extrêmes étant représentés par les composés 6 et 7 ;

— au contraire, les cétoles portant deux groupes méthyle ou un radical isopropyle en  $\alpha$  (nos 16 et 15) présentent un effet de solvant nettement plus grand que les cétones correspondantes ;

— enfin, pour tous les autres composés  $\alpha$ -substitués, l'influence du solvant est légèrement plus grande dans l'alcool et plus faible dans l'eau.

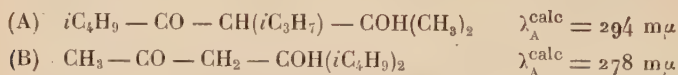
Dans le chapitre qui suit, nous essaierons, dans la mesure du possible, de donner une interprétation qualitative de ces effets complexes de l'hydroxyle, qui paraissent particulièrement sensibles à la géométrie de la molécule et à la polarité du milieu.

IV. — *Règles pratiques pour le calcul de la position du maximum des cétoles.* — D'après ce qui précède, les règles de calcul proposées pour

les cétones ne sont pas, en toute rigueur, applicables aux cétoles. Cependant, en négligeant l'effet de l'hydroxyle on peut, en première approximation, et sans commettre une trop grosse erreur (presque toujours inférieure à  $\pm 2$  m $\mu$  dans l'hexane ou l'alcool), appliquer aux  $\beta$ -cétoles les règles « en longueur d'onde sans contraction » proposées à la fin du chapitre précédent.

Celles-ci peuvent rendre d'importants services pour déterminer l'orientation de certaines condensations. Si elles ne suffisent pas, en général, pour établir la structure d'un cétole pouvant résulter de la fixation, sur une même molécule associée, de l'un ou l'autre des deux carbanions issus d'une molécule associante dissymétrique, elles permettent par contre de préciser la nature de la molécule associante, par exemple dans certaines condensations mixtes tertiaires.

Ainsi, la condensation magnésienne de la diisobutylcétone sur l'acétone peut conduire *a priori* à deux cétoles (cf. III<sup>e</sup> partie, chap. premier) : la diméthyl-2,6 isopropyl-3 heptanol-2 one-4 (A) ou la méthyl-6 isobutyl-4 heptanol-4 one-2 (B) :



La longueur d'onde du composé isolé,  $\lambda_{\text{A}}^{\text{obs}} = 291$  m $\mu$ , permet d'affirmer qu'il s'agit en fait du cétole (A) formé avec la diisobutyl-cétone comme molécule associante.

## CHAPITRE IV

### Essai d'interprétation des résultats obtenus en ultraviolet.

**I. — Nature des transitions électroniques impliquées dans l'absorption de la lumière ultraviolette par le groupe  $\text{C}=\text{O}$ .** — En tant que chromophore éthylénique comportant un hétéro-atome porteur de paires électroniques libres, le groupe carbonyle peut donner lieu à quatre transitions différentes :

*Deux transitions du type  $\text{N} \rightarrow \text{Q}$*  correspondant, par définition, au passage d'un électron d'une orbitale non liante localisée sur un atome, à une orbitale de plus haute énergie, par exemple une orbitale anti-liante.

Pour le groupe carbonyle, ces transitions proviennent de l'excitation d'un des électrons de la paire libre  $2p$  de l'atome d'oxygène. Dans l'état fondamental ceux-ci sont localisés sur une orbitale atomique



orientée dans la direction  $y$ , c'est-à-dire située dans le plan de la molécule, perpendiculairement à la liaison. Sous l'influence de l'excitation lumineuse l'un de ces électrons peut passer sur l'une ou l'autre des deux orbitales moléculaires antiliantes de la double liaison : l'orbitale  $\sigma^*$ , ou l'orbitale  $\pi^*$  formée de la combinaison de deux orbitales atomiques orientées dans la direction  $x$  perpendiculaire au plan de la molécule. Ces deux transitions sont désignées respectivement par les symboles :  $n \rightarrow \sigma^*$  et  $n \rightarrow \pi^*$  (\*). La première est permise par les règles de sélection, la seconde est interdite par suite de la difficulté rencontrée par l'électron pour passer d'une orbitale orientée dans la direction  $y$  à une orbitale orientée dans la direction  $x$ .

*Une transition du type  $N \rightarrow V$* , provoquée par l'excitation d'un électron d'une orbitale moléculaire liante à une de plus haute énergie formée à partir des mêmes orbitales atomiques. Dans le chromophore  $C=O$  il s'agit des orbitales liante  $\pi$  et antiliante  $\pi^*$  de la double liaison, on désigne la transition par le symbole  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

*Une transition du type  $N \rightarrow R$*  ou transition de Rydberg qui fait normalement partie d'une série dont les fréquences convergent vers une valeur limite représentant l'énergie d'ionisation de la molécule.

L'attribution de ces diverses transitions aux trois bandes d'absorption présentées par le groupe carbonyle dans l'ensemble du spectre <sup>(27)</sup>, <sup>(28)</sup>, <sup>(29)</sup> est assez délicate.

Il y a un accord général entre tous les auteurs pour imputer à la transition interdite  $n \rightarrow \pi^*$  la bande de grande longueur d'onde apparaissant vers 280 m $\mu$ . Pour les autres bandes les opinions divergent.

Selon McMurry et Mulliken <sup>(30)</sup>, <sup>(31)</sup>, la bande d'intensité moyenne située aux alentours de 190 m $\mu$  serait due uniquement à la transition  $n \rightarrow \sigma^*$  et la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  donnerait lieu à une bande plus lointaine recouvrant partiellement les bandes de Rydberg.

Pour d'autres auteurs <sup>(32)</sup>, <sup>(33)</sup>, <sup>(34)</sup>, l'absorption à 190 m $\mu$  proviendrait simultanément des deux transitions  $n \rightarrow \sigma^*$  et  $\pi \rightarrow \pi^*$ , la bande de la seconde, plus intense, masquant celle de la première tandis que les transitions de Rydberg seraient responsables de l'absorption observée vers 155 m $\mu$ .

<sup>(27)</sup> J. R. PLATT, I. RUSOFF et H. B. KLEVEN, *J. chem. Phys.*, 1943, **11**, 535.

<sup>(28)</sup> J. R. PLATT et H. B. KLEVEN, *Rev. mod. Phys.*, 1944, **16**, 181.

<sup>(29)</sup> R. S. HOLDSWORTH et A. B. F. DUNCAN, *Chem. Rev.*, 1947, **41**, 311.

<sup>(30)</sup> H. L. MCMURRY et R. S. MULLIKEN, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 1940, **26**, 312.

<sup>(31)</sup> H. L. MCMURRY, *J. chem. Phys.*, 1941, **9**, 231.

<sup>(32)</sup> H. HARTMANN, *Z. phys. Chem. (Leipzig)*, 1950, **195**, 58.

<sup>(33)</sup> A. BRAUDE, *Determinations of Organic Structure by Physical Methods*, Academic Press Inc., New York, 1955, 144.

<sup>(34)</sup> F. A. MATSEN, *Technique of Organic Chemistry*, Interscience Publishers Inc., New York, 1956, **9**, 660.

(\*) La lettre  $n$  indique que l'électron provient d'une orbitale non liante et l'astérisque désigne par convention une orbitale antiliante.

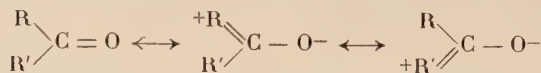
II. — *Influence des substituants alcoyles sur le spectre des cétones.* — On considère généralement que les radicaux alcoyles agissent sur une bande d'absorption ultraviolette déterminée par modification de l'état de polarisation de la molécule sous l'influence des effets inductif et mésomère.

*L'effet inductif* (I) est défini comme un transfert de charges résultant d'une dissymétrie dans le partage de la paire électronique d'une liaison covalente simple, dissymétrie liée à l'existence d'un moment dipolaire et susceptible de se propager le long d'une chaîne carbonée par un mécanisme analogue à l'induction électrostatique.

Les radicaux alcoyles ne possèdent aucune polarisation propre mais, étant facilement polarisables, ils sont néanmoins capables d'exercer un effet inductif par suite de la polarisation induite que peut leur imprimer un groupe polaire voisin. Ainsi dans les cétones, sous l'influence du groupe carbonyle fortement attracteur d'électrons ils manifestent un effet (+ I) (\*) croissant dans l'ordre  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $i\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $t\text{C}_4\text{H}_9$ .

*L'effet mésomère* (M) est une polarisation permanente résultant d'un phénomène de résonance dans un transfert tautomère de charges entre un groupe non saturé possesseur d'électrons  $\pi$  et soit un autre groupe non saturé, soit un groupe basique porteur de paires électroniques non liées.

Les radicaux alcoyles ne comportent, à proprement parler, ni électrons  $\pi$  ni paires électroniques libres. Ils peuvent cependant entrer en résonance avec un groupe non saturé comme le carbonyle grâce à leurs propriétés hyperconjugantes (<sup>36</sup> à <sup>40</sup>) :



L'hypothèse de l'hyperconjugaison est assez généralement admise bien que diverses théories demeurent en présence pour expliquer son mécanisme (<sup>41</sup> à <sup>46</sup>). Cependant plusieurs chercheurs ont émis tout

(<sup>35</sup>) C. K. INGOLD, *Chem. Rev.*, 1934, **15**, 525.

(<sup>36</sup>) J. W. BAKER et N. S. NATHAN, *J. chem. Soc.*, 1935, 1844.

(<sup>37</sup>) V. A. CRAWFORD, *Quart. Rev.*, 1949, **3**, 226.

(<sup>38</sup>) J. W. BAKER, *Hyperconjugation*, The Clarendon Press, Oxford, 1952.

(<sup>39</sup>) F. BECKER, *Angew. Chem.*, 1953, **65**, 97.

(<sup>40</sup>) F. BECKER, *Fortschr. chem. Forsch.*, 1955, **3**, 187.

(<sup>41</sup>) R. S. MULLIKEN, C. A. RIEKE et W. G. BROWN, *J. amer. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 41.

(<sup>42</sup>) C. A. COULSON et V. A. CRAWFORD, *J. chem. Soc.*, 1953, 2052.

(<sup>43</sup>) A. LOFTHUS, *J. amer. Chem. Soc.* 1957, **79**, 24.

(<sup>44</sup>) Y. I'HAYA, *Bull. chem. Soc. Jap.*, 1955, **28**, 369 et 376.

(<sup>45</sup>) Y. I'HAYA, *J. chem. Phys.*, 1955, **23**, 1165 et 1171.

(<sup>46</sup>) F. A. MATSEN, *Technique of Organic Chemistry*, Interscience Publishers Inc., New York, 1956, **9**, 651.

(\*) Selon la convention de signe adoptée par Ingold (\*\*).

récemment des doutes soit sur la validité même de la notion d'hyperconjugaison (<sup>47</sup> à <sup>50</sup>), soit sur l'importance du rôle qui lui est attribué (<sup>51</sup> à <sup>53</sup>).

La contribution respective des effets inductif et mésomère au déplacement des bandes d'absorption ultraviolettes est particulièrement difficile à déterminer.

Les calculs théoriques ont été effectués principalement pour les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  des hydrocarbures éthyléniques. Si tous les auteurs reconnaissent que l'hyperconjugaison exerce un effet bathochrome, certains l'expliquent par une élévation du niveau de l'orbitale  $\pi$  et un abaissement de celui de  $\pi^*$  (<sup>54</sup> à <sup>57</sup>), tandis que d'autres admettent un accroissement simultané des deux niveaux mais moins sensible sur le second que sur le premier (<sup>46</sup>).

On retrouve les mêmes contradictions en ce qui concerne l'effet inductif (<sup>46</sup>), (<sup>58</sup>), (<sup>59</sup>).

Dans ces conditions, il est bien difficile de transposer des résultats aussi controversés à la transition  $n \rightarrow \pi^*$  des cétones saturées. Il semble cependant qu'on puisse admettre sans ambiguïté les faits suivants :

La résonance qui ne met en jeu que des électrons  $\pi$  est pratiquement sans influence sur l'orbitale non liante de l'atome d'oxygène,  $y_0$ .

L'effet inductif au contraire, qui provoque un relâchement de tout le système électronique vers le carbonyle, élève notablement le niveau de la même orbitale.

Il en résulte qu'un effet inductif (+ I) croissant doit déplacer progressivement la bande  $n \rightarrow \pi^*$  des cétones vers le rouge, quelle que soit son influence, de toute manière plus faible, sur l'orbitale  $\pi^*$ . Il n'en est plus de même pour l'hyperconjugaison. Suivant qu'elle abaisse ou élève le niveau  $\pi'$  la bande peut se trouver déplacée vers le rouge ou vers le bleu.

C'est à cette dernière hypothèse que s'est arrêté Matsen qui attribue à l'effet de résonance des groupes alcoyles le déplacement hypsochrome

(<sup>47</sup>) A. BURAWOY et E. SPINNER, *J. chem. Soc.*, 1954, 3752.

(<sup>48</sup>) A. BURAWOY et E. SPINNER, *J. chem. Soc.*, 1955, 2085 et 2557.

(<sup>49</sup>) E. SPINNER, *J. chem. Soc.*, 1956, 1590.

(<sup>50</sup>) A. BURAWOY et A. R. THOMPSON, *J. chem. Soc.*, 1956, 4314.

(<sup>51</sup>) W. A. SWEENEY et W. M. SCHUBERT, *J. amer. chem. Soc.*, 1954, **76**, 4625.

(<sup>52</sup>) W. M. SCHUBERT et W. A. SWEENEY, *J. org. Chem.*, 1956, **21**, 119.

(<sup>53</sup>) W. M. SCHUBERT, J. ROBINS et J. L. HAM, *J. amer. chem. Soc.*, 1957, **79**,

910.

(<sup>54</sup>) R. S. MULLIKEN, *Rev. mod. Phys.*, 1942, **14**, 265.

(<sup>55</sup>) W. C. PRICE, *Chem. Rev.*, 1947, **41**, 257.

(<sup>56</sup>) A. D. WALSH, *Quart. Rev.*, 1947, **2**, 73.

(<sup>57</sup>) V. A. CRAWFORD, *J. chem. Soc.*, 1953, 2061.

(<sup>58</sup>) A. D. WALSH, *Annu. Rep. Progr. Chem.*, 1947, **44**, 32.

(<sup>59</sup>) C. A. COULSON, *Proc. phys. Soc.*, 1952, **65** A, 933.

important de la bande de grande longueur d'onde des cétones par rapport à celle des aldéhydes <sup>(34)</sup>. Au prime abord cette interprétation, qui fait jouer un rôle prépondérant à l'hyperconjugaison, paraît assez bien rendre compte des phénomènes observés, mais elle admet implicitement que les bandes des aldéhydes et des cétones sont dues à des transitions identiques. En fait, celles-ci ne le sont pas nécessairement comme l'a montré une étude récente du spectre du formaldéhyde <sup>(60)</sup> : l'état excité de plus basse énergie aurait alors une configuration pyramidale dans laquelle les orbitales  $\pi$  et  $\pi^*$ , se rapprochant l'une de l'autre, deviendraient équivalentes à une paire d'orbitales non liantes, l'une localisée sur le noyau de l'oxygène et voisine de  $\pi$ , l'autre,  $n_C$ , localisée sur le carbone à un niveau énergétique nettement inférieur à celui de  $\pi^*$ . La bande de grande longueur d'onde correspondrait au passage d'un électron de l'orbitale non liante de l'oxygène à cette pseudo-orbitale non liante du carbone.

Dans ces conditions, il n'est plus nécessaire d'attribuer à l'hyperconjugaison un effet aussi important que l'a fait Matsen et l'influence de l'environnement moléculaire sur la bande  $n \rightarrow \pi^*$  des cétones saturées peut s'expliquer qualitativement quel que soit le sens, hypsochrome ou bathochrome, du déplacement dû à l'effet mésomère :

— Dans le premier cas, l'augmentation d'effet inductif et la diminution d'hyperconjugaison dans l'ordre  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $i\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $t\text{C}_4\text{H}_9$ , interviennent simultanément pour déplacer la bande vers le rouge ; on observe la somme des deux effets et on ne peut absolument pas discerner quelle est leur contribution respective.

— Dans le second cas, la diminution d'hyperconjugaison ayant tendance à faire glisser la bande vers le bleu, la position du maximum représente la différence entre les effets mésomère et inductif et il devient indispensable que ce dernier soit prépondérant pour rendre compte du sens des déplacements observés.

Les résultats expérimentaux ne permettent pas de choisir entre ces deux hypothèses.

### III. — *Influence du solvant sur la transition $n \rightarrow \pi^*$ des cétones.* —

Les premiers travaux effectués à ce sujet ont essayé de relier les déplacements observés à différentes grandeurs caractéristiques du milieu : constante diélectrique, indice de réfraction, etc. <sup>(61)</sup>, <sup>(7)</sup>, <sup>(14)</sup>, mais n'ont donné aucun résultat probant. Ces dernières années, plusieurs chercheurs ont repris le problème sur des bases plus théoriques, en tenant compte des diverses forces d'interaction électrostatique susceptibles d'intervenir entre la molécule dissoute et le solvant dans les états fonda-

<sup>(60)</sup> J. C. D. BRAND, *J. chem. Soc.*, 1956, 858.

<sup>(61)</sup> G. SCHEIBE, E. FELGOR et G. ROSSLER, *Ber.*, 1927, 60, 1406.



mentaux et excités (forces de « polarisation permanente »), aussi bien que pendant la transition elle-même (forces de « polarisation momentanée ») (<sup>62</sup> à <sup>66</sup>).

1° INTERACTION DIPÔLE-DIPÔLE. — Lorsqu'un composé polaire est placé dans un milieu lui-même polaire, les molécules de solvant orientent leurs dipôles propres vis-à-vis de ceux de la molécule dissoute de manière à lui constituer une enceinte aussi stable que possible qui constitue sa « cage » et le niveau fondamental se trouve abaissé d'une quantité égale à l'énergie de solvation. A la suite de l'excitation lumineuse, la durée de la transition électronique étant courte par rapport à la période de mouvement des noyaux (principe de Franck-Condon) (<sup>67</sup>), le corps dissous atteint son état excité avant que les molécules de solvant aient eu le temps de se réorienter en un nouvel état d'équilibre. Pendant un court laps de temps, le soluté est donc entouré d'une cage de solvant appropriée à l'état fondamental et l'ensemble présente une certaine tension d'orientation.

Lorsque le moment dipolaire décroît pendant la transition, comme c'est le cas pour la bande  $n \rightarrow \pi^*$  des cétones saturées (<sup>66</sup>), cette tension apporte à l'énergie de solvation une contribution négative (<sup>68</sup>) égale à l'énergie nécessaire pour réorienter les molécules du solvant. L'énergie de solvation dans l'état de Franck-Condon est donc plus petite que celle dans l'état excité à l'équilibre, et cette dernière est elle-même inférieure à celle de l'état fondamental.

Pour ces deux raisons, on doit observer un déplacement progressif vers le bleu lorsqu'on passe de la phase gazeuse ou d'un hydrocarbure paraffinique à un milieu de plus en plus polaire.

2° LIAISON HYDROGÈNE. — Lorsque le solvant est hydroxylé, les interactions dipolaires précédentes deviennent secondaires et le phénomène prépondérant est alors la formation de complexes par liaison hydrogène, comme l'ont montré Brealey et Kasha pour diverses transitions  $n \rightarrow \pi^*$  (<sup>69</sup>).

Le mécanisme reste cependant le même, l'énergie de solvation étant remplacée par l'énergie d'association qui est beaucoup plus grande dans l'état fondamental et s'annule dans l'état excité. En effet la liaison

(<sup>62</sup>) M. KASHA, *Discuss. Faraday Soc.*, 1950, **9**, 14.

(<sup>63</sup>) H. M. McCONNELL, *J. chem. Phys.*, 1952, **20**, 700.

(<sup>64</sup>) N. S. BAYLISS, *J. chem. Phys.*, 1950, **18**, 292.

(<sup>65</sup>) N. S. BAYLISS et L. HULME, *J. chem. Australian*, 1953, **6**, 257.

(<sup>66</sup>) N. S. BAYLISS et E. G. McRAE, *J. phys. Chem.*, 1954, **58**, 1002.

(<sup>67</sup>) J. R. PARTINGTON, *An advanced Treatise on Physical Chemistry*, Longmans, Green and Co., London, 1954, **5**, 18.

(<sup>68</sup>) L. PAULING, *Phys. Rev.*, 1929, **34**, 954.

(<sup>69</sup>) G. J. BREALEY et M. KASHA, *J. amer. chem. Soc.*, 1955, **77**, 4462.



hydrogène, formée par l'intermédiaire des électrons libres  $2p$  de l'atome d'oxygène, abaisse le niveau de l'orbitale  $y_0$  d'une quantité égale à l'énergie de liaison. Lors de la transition, l'un des électrons quitte l'orbitale non liante et l'électron restant n'est plus suffisant pour maintenir à lui seul l'association. Celle-ci étant totalement rompue dans l'état excité, l'amplitude du déplacement vers le bleu représente donc l'énergie de la liaison hydrogène qui existait dans l'état fondamental.

Cette interprétation rend bien compte des effets de solvant que nous avons déterminés :

— Les déplacements constatés correspondent effectivement à des énergies de l'ordre de grandeur de celles qu'on attribue généralement à la liaison hydrogène <sup>(70)</sup>, <sup>(71)</sup> : ainsi pour l'acétone, le glissement hypsochrome observé en passant de l'hexane à l'alcool est de  $700\text{ cm}^{-1}$ , correspondant à  $2\text{ kcal/mole}$ , et de l'hexane à l'eau,  $1700\text{ cm}^{-1}$ , soit  $4,8\text{ kcal/mole}$ .

— La diminution de l'influence du milieu lorsque le nombre de ramifications croît en  $\alpha$  et  $\beta$  du chromophore peut s'expliquer ainsi :

D'une part, à mesure que l'effet inductif (+ I) des substituants alcoyles augmente et que diminue l'hyperconjugaison, le moment dipolaire permanent de la molécule cétonique s'abaisse légèrement <sup>(72)</sup> et la liaison hydrogène est par suite affaiblie.

D'autre part, la structure même de la molécule et l'accroissement du volume des groupes environnant le  $\text{C}=\text{O}$  interviennent vraisemblablement pour diminuer, voire empêcher, les interactions dipolaires (phénomène de l'empêchement stérique à la solvation) <sup>(52)</sup>.

#### IV. — Influence du groupe hydroxyle en $\beta$ sur le spectre du carbonyle.

— Grâce à ses propriétés électroniques, le groupe OH peut intervenir pour déplacer la bande carbonyle soit vers le rouge, soit vers le bleu, suivant les cas.

Son effet inductif (— I) et les liaisons hydrogène intra- ou intermoléculaires qu'il peut faire apparaître dans les molécules cétoniques doivent entraîner un décalage hypsochrome de la bande.

Sa polarisabilité inductomère, supérieure à celle de l'hydrogène, peut être responsable d'un glissement bathochrome du maximum.

Enfin son moment dipolaire propre agissant directement sur le carbonyle ou modifiant la polarisation induite des groupes alcoyles, peut déterminer, selon la configuration stérique de la molécule des déplacements bathochromes aussi bien qu'hypsochromes.

<sup>(70)</sup> C. A. COULSON, *Valence*, The Clarendon Press, London, 1952, 301.

<sup>(71)</sup> H. H. JAFFE, *J. amer. chem. Soc.*, 1957, **79**, 2373.

<sup>(72)</sup> J. BARTHEL, Communication privée (mesures non publiées sur une série de cétones aliphatiques).

Il est impossible de prévoir *a priori* les influences relatives de ces différents facteurs et, dans cette optique, la complexité des résultats expérimentaux que nous avons constatés se trouve justifiée : chaque  $\beta$ -cétol ou presque constitue un cas d'espèce. On peut tout au plus avancer quelques hypothèses sur l'état d'association des composés qui offrent les exemples les plus typiques de déplacement dans les solvants.

Selon toute vraisemblance, dans les solutions diluées que nous avons examinées (M/100 dans l'hexane et l'alcool, M/100 à M/800 dans l'eau) les liaisons hydrogène intermoléculaires se trouvent à peu près complètement rompues. Dans l'hexane, le cétol peut donc exister principalement soit à l'état libre, soit sous forme de chélate intramoléculaire non conjugué. Dans un milieu hydroxylé il peut se présenter, soit sous forme du même chélate, soit en association intermoléculaire mixte avec les groupes OH du solvant.

Le déplacement vers le bleu observé dans l'hexane pour la diméthyl-5,5 hexanol-4 one-2 par rapport à la cétone correspondante, et le très faible effet de solvant constaté lorsqu'on passe à l'alcool et à l'eau, suggèrent pour ce cétol, en solution diluée, la prédominance d'une liaison hydrogène intramoléculaire.

Au contraire, les longueurs d'onde identiques de la diméthyl-3,3 pentanone-2 et de la diméthyl-3,3 pentanol-4 one-2 dans l'hexane, et la sensibilité considérable du cétol à l'effet de solvant conduisent à penser que cette molécule disubstituée en  $\alpha$  existe principalement à l'état libre dans le milieu non polaire, et en association mixte dans le solvant hydroxylé.

Nous verrons dans la deuxième partie que ces hypothèses paraissent assez bien confirmées par l'examen des spectres infrarouges.

## DEUXIÈME PARTIE

### CHAPITRE PREMIER

#### Influence de l'environnement moléculaire sur la fréquence $\nu(\text{C}=\text{O})$ dans les cétones saturées.

I. — *Résultats de la littérature.* — L'absorption des radiations infrarouges par une molécule cétonique fait apparaître un ensemble de bandes correspondant aux vibrations cétonique de valence et de déformation du groupe fonctionnel d'une part, des liaisons C—H et C—C d'autre part. On peut observer également divers harmoniques et des bandes

complexes résultant du couplage de plusieurs vibrations entre elles. L'interprétation de tels spectres est loin d'être achevée même pour le domaine du proche et moyen infrarouge. Seules les vibrations de valence du carbonyle aux alentours de  $1710\text{ cm}^{-1}$  et la bande d'élongation asymétrique du groupe méthyle vers  $2960\text{ cm}^{-1}$  <sup>(73)</sup>, <sup>(74)</sup> ont des positions qui paraissent définies sans ambiguïté.

L'examen de la bande  $\nu(\text{C}=\text{O})$  dans les cétones saturées, amorcé dès 1905 par Coblentz <sup>(75)</sup> a été complété principalement par les travaux de Lecomte <sup>(76)</sup> puis Titeica <sup>(77)</sup>, Cherrier <sup>(78)</sup> et une mise au point très complète a été publiée récemment par Lecomte <sup>(79)</sup>. Jusque vers 1948 les nombres d'ondes rapportés sont relativement incertains à cause du pouvoir dispersif insuffisant des spectrographes anciens. A partir des travaux de Hartwell, Richards et Thompson <sup>(80)</sup> la précision des mesures devient suffisante ( $\pm 1$  à  $3\text{ cm}^{-1}$ ) et on trouve, dès lors, dans la littérature les fréquences d'une vingtaine de cétones, soit à l'état liquide, soit en solution diluée dans le tétrachlorure de carbone <sup>(73)</sup>, <sup>(74)</sup>, <sup>(81 à 88)</sup>.

Mais, comme en ultraviolet, les types de cétones examinées sont trop peu variés et les valeurs rapportées pour un même composé présentent trop fréquemment des divergences importantes pour que l'ensemble de ces résultats puisse suffire à un examen précis de l'influence de la structure sur la fréquence de la bande  $\nu(\text{C}=\text{O})$ .

Jusqu'à ces dernières années, la plupart des auteurs admettaient

<sup>(73)</sup> S. A. FRANCIS, *J. chem. Phys.*, 1951, **19**, 942.

<sup>(74)</sup> B. NOLIN et R. N. JONES, *J. amer. chem. Soc.*, 1953, **75**, 5626.

<sup>(75)</sup> W. W. COBLENTZ, *Public Carnegie Inst.*, Washington, 1905, n° 35.

<sup>(76)</sup> J. LECOMTE, Thèse Docteur ès Sciences, Paris, 1924, *C. R. Acad. Sci.*, 1925, **180**, 1481 ; *J. Phys. et le Radium*, 1945, **6**, 127 ; *C. R. Acad. Sci.*, 1945, **220**, 41.

<sup>(77)</sup> R. TITEICA, Thèse Docteur ès Sciences, Paris, 1933, *Ann. Phys.*, 1934, **4**, 533.

<sup>(78)</sup> C. CHERRIER, *C. R. Acad. Sci.*, 1947, **225**, 997. Thèse Docteur ès Sciences, Nancy, 1948, *C. R. Acad. Sci.*, 1949, **228**, 379.

<sup>(79)</sup> J. LECOMTE, *Bull. Soc. chim.*, 1955, 717.

<sup>(80)</sup> E. J. HARTWELL, R. E. RICHARDS et H. W. THOMPSON, *J. chem. Soc.*, 1948, 1436.

<sup>(81)</sup> G. M. BARROW, *J. chem. Phys.*, 1953, **21**, 2008.

<sup>(82)</sup> S. SEARLES, M. TAMRES et G. M. BARROW, *J. amer. chem. Soc.*, 1953, **75**, 71.

<sup>(83)</sup> R. M. STILES, *Dissertation*, Harvard University, 1953.

<sup>(84)</sup> E. GRAY et C. MANGIN, *J. Phys. et le Radium*, 1954, **45**, 9.

<sup>(85)</sup> N. FUSON, M. L. JOSIEN et E. M. SHELTON, *J. amer. chem. Soc.*, 1954, **76**, 2526.

<sup>(86)</sup> M. L. JOSIEN et J. LASCOMBE, *J. Chim. phys.*, 1955, **52**, 162.

<sup>(87)</sup> J. LASCOMBE et M. L. JOSIEN, *Bull. Soc. chim.*, 1955, 1227.

<sup>(88)</sup> R. HEILMANN, G. DE GAUDEMARIS et P. ARNAUD, *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **240**, 2995.

que l'environnement moléculaire est pratiquement sans effet <sup>(89)</sup>, <sup>(90)</sup>. En 1954, Fuson, M. L. Josien et Shelton <sup>(83)</sup> examinant les spectres de treize cétones linéaires et trois cétones ramifiées, dans le tétrachlorure de carbone, ont mis en évidence un abaissement faible mais systématique de la fréquence par allongement de la chaîne dans les cétones symétriques ou par introduction d'une ramification en  $\alpha$ . Par contre, ils estiment que les substitutions en  $\beta$  du  $C=O$  sont sans effet.

II. — **Résultats personnels.** — Les spectres ont été enregistrés au moyen d'un spectrophotomètre Leitz, automatique, à double faisceau, muni d'un prisme de chlorure de sodium, avec un pouvoir séparateur d'environ  $2\text{ cm}^{-1}$ .

Pour la série de cétones déjà étudiées en ultraviolet, nous avons examiné les bandes  $\nu(C=O)$  à l'état liquide (films d'environ  $5\text{ }\mu$  d'épaisseur) et pour quatre d'entre elles en solution  $0,02\text{ M}$  dans le tétrachlorure de carbone (cuves de  $1\text{ mm}$ ). Le passage de l'état liquide à la solution provoque une faible élévation de fréquence et affine généralement les courbes sans apporter de modifications essentielles à leur forme.

Les erreurs dues à la variation de température de l'appareil, la vitesse d'enregistrement du spectre ou la graduation du papier ont été éliminées en reproduisant systématiquement sur chaque spectrogramme la bande d'étalonnage du polystyrol située à  $6,238\text{ }\mu$  ( $1603\text{ cm}^{-1}$ ) <sup>(91)</sup>. Nous sommes ainsi parvenu à une excellente reproductibilité vérifiée pour chaque échantillon. Dans ces conditions, la précision des déterminations se trouve limitée surtout par la forme même de la bande d'élongation qui est rarement symétrique aussi bien à l'état liquide qu'en solution. Nous donnons donc les valeurs extrêmes entre lesquelles peut se situer le maximum.

Les fréquences  $\nu(C=O)$  à l'état liquide sont rassemblées dans le tableau XII. Elles sont en bon accord avec celles que Lascombe et M. L. Josien <sup>(87)</sup> ont déterminées récemment pour une dizaine de cétones en utilisant un prisme de fluorure de calcium.

Pour l'hexaméthylacétone nous retrouvons la valeur rapportée par Cherrier <sup>(78)</sup> et par Stiles <sup>(83)</sup>. Par contre celle de Heilmann, de Gaudemar et Arnaud <sup>(88)</sup> pour la pinacoline paraît nettement aberrante. Les nombres d'ondes trop faibles relevés par ces auteurs pour les trois

<sup>(89)</sup> Y. K. SYRKIN et M. E. DYATKINA, *Structure of Molecule and the chemical Bond*, Butterworth Scientific Publications, London, 1950, 156.

<sup>(90)</sup> L. J. BELLAMY, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, John Wiley and Sons Inc., New York, 1954, 114.

<sup>(91)</sup> E. K. PLYLER et C. W. PETERS, *J. Research Natl. Bur. Standard*, 1950, 45, 462.

TABLEAU XII

Cétones	$\nu(\text{C}=\text{O}) \text{ cm}^{-1}$	Cétones	$\nu(\text{C}=\text{O}) \text{ cm}^{-1}$
Me CO Me . . . . .	I 714-1 716 I 720 <sup>(1)</sup>	Et CO sHept . . . . .	I 712-1 713
Me CO Et . . . . .	I 715-1 717	Et CO sOct . . . . .	I 712-1 713
Me CO Pr . . . . .	I 715-1 716	Et CO sNon . . . . .	I 712-1 713
Me CO iPr. . . . .	I 712-1 714	Et CO tBu. . . . .	I 708-1 710
Me CO Bu. . . . .	I 716-1 717	Et CO (iBu) . . . . .	I 714-1 716
Me CO iBu. . . . .	I 714-1 715		I 715-1 717 <sup>(1)</sup>
Me CO sBu. . . . .	I 710-1 712	Et CO triEt Me . . . . .	I 705-1 706
Me CO tBu. . . . .	I 708-1 709 I 710-1 712 <sup>(1)</sup>	Pr CO Pr . . . . .	I 712-1 714
Me CO Pent . . . . .	I 716-1 717	Pr CO iPr. . . . .	I 709-1 711
Me CO néoP . . . . .	I 712-1 714	Pr CO iBu. . . . .	I 710-1 712
Me CO diEt Me . . . . .	I 709-1 711	Pr CO tBu. . . . .	I 707-1 708
Me CO tPent . . . . .	I 705-1 707	Pr CO néoP . . . . .	I 710-1 713
Me CO Hex . . . . .	I 717-1 718	Pr CO diEt Me . . . . .	I 708-1 710
Me CO néoHex . . . . .	I 717-1 718	iPr CO iPr. . . . .	I 709-1 711
Me CO triEt Me . . . . .	I 702-1 704	iPr CO tBu. . . . .	I 706-1 707
Me CO Non . . . . .	I 717-1 719	Bu CO sBu . . . . .	I 709-1 712
Et CO Et . . . . .	I 715-1 717	iBu CO iBu . . . . .	I 710-1 712
Et CO Pr . . . . .	I 714-1 716	iBu CO tBu . . . . .	I 707 I 686-1 687
Et CO iPr. . . . .	I 712-1 714		I 687-1 688 <sup>(1)</sup>
Et CO sBu . . . . .	I 711-1 713	tBu CO néoP . . . . .	I 708-1 710
Et CO sPent . . . . .	I 711-1 713	tBu CO diEt Me . . . . .	I 700-1 702
Et CO sHex . . . . .	I 712-1 713	néoP CO (iBu) . . . . .	I 710-1 712

<sup>(1)</sup> Solutions 0,02 M dans CCl<sub>4</sub>.

cétones ramifiées qu'ils ont examinées suggèrent une erreur systématique d'étalonnage.

III. — *Interprétation des résultats : variation de la fréquence  $\nu(\text{C}=\text{O})$  avec la structure.* — Bien que cette variation soit nette (de 1718 à 1686  $\text{cm}^{-1}$  pour l'ensemble des cétones étudiées) elle demeure cependant faible d'un composé à l'autre et ne paraît pas présenter les régularités quantitatives constatées en ultraviolet. Aussi avons-nous seulement cherché à tirer quelques conclusions qualitatives en comparant les effets de l'environnement moléculaire sur le carbonyle, dans les deux domaines du spectre. Dans ce but, nous avons établi le graphique de la figure 9, qui indique les positions des bandes  $\text{C}=\text{O}$  en ultraviolet et en infrarouge, les cétones étant classées dans l'ordre de leur déplacement ultraviolet ( $\Delta\nu_{\text{H}}$  croissant).

L'examen du tableau XII et du schéma précédent permet de faire les constatations suivantes :

1° La complication progressive des radicaux alcoyles au voisinage immédiat du groupe fonctionnel déplace les deux bandes caractéristi-



ques vers le rouge. Mais l'intervalle de variation est beaucoup plus grand en ultraviolet qu'en infrarouge, les diminutions relatives de fréquence  $\frac{\Delta\nu}{\nu}$  étant respectivement d'environ 6 p. 100 et 2 p. 100. De plus la distribution des cétones est régulière dans le premier cas, tan-

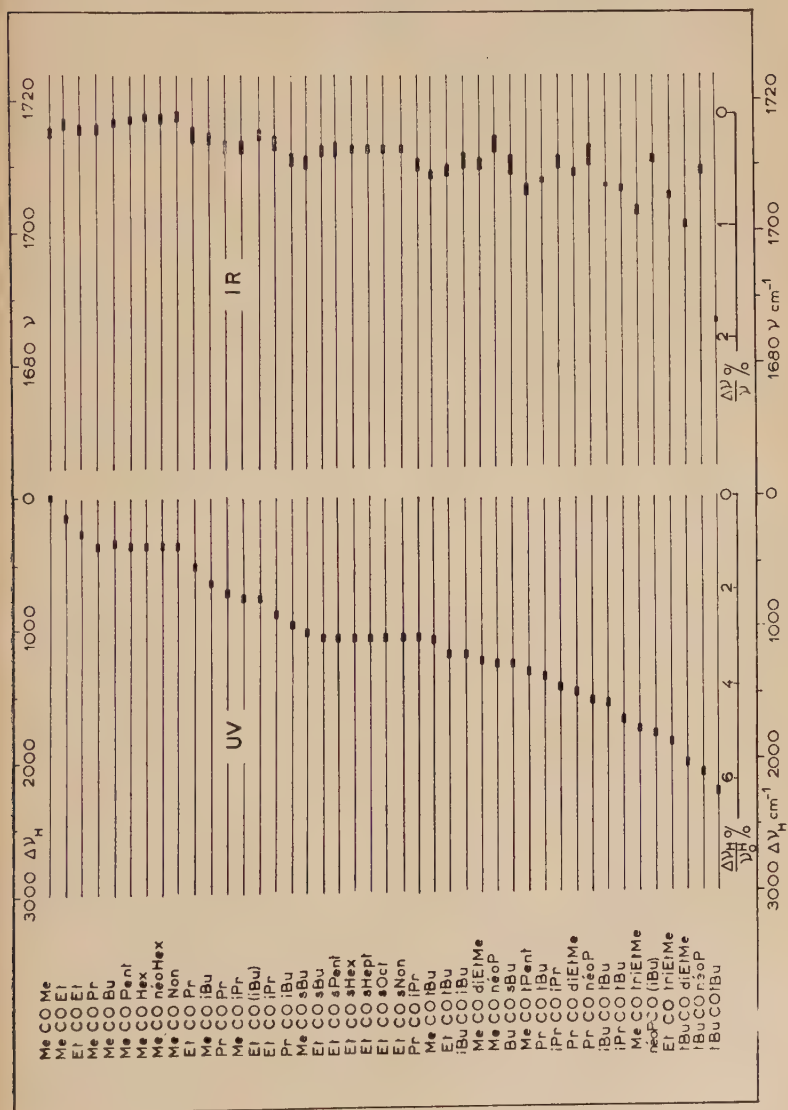


Fig. 9.

dis que dans le second tous les composés sauf un (l'hexaméthylacétone) se trouvent répartis entre 1 718 et 1 701  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui correspond à une variation de 1 p. 100 seulement.

2° Pour la vibration de valence  $\text{C}=\text{O}$  la notion de structure réduite reste valable, du moins en première approximation :

— En effet, la longueur de la chaîne est sans influence sur la position de la bande des éthyl-sec-alcoylcétone, qui reste fixe à 1 712  $\text{cm}^{-1}$  quand on passe de  $\text{Et CO sBu}$  à  $\text{Et CO sNon}$ .

— De même les ramifications en  $\gamma$  n'ont aucun effet comme le montre la comparaison des fréquences des cétones isomères  $\text{Me CO Hex}$  et  $\text{Me CO néoHex}$ , toutes deux égales à 1 717-1 718  $\text{cm}^{-1}$ .

Toutefois on peut s'attendre à l'intervention de certains facteurs susceptibles de perturber la vibration du carbonyle sans modifier l'énergie de la transition électronique.

— Le cas des méthylcétone linéaires notamment est peu clair : nos résultats semblent montrer, à l'état liquide, une légère augmentation de fréquence avec la longueur de la chaîne alors qu'il a été observé par ailleurs des valeurs à peu près constantes dans le tétrachlorure de carbone <sup>(85)</sup>, <sup>(86)</sup> et diminuant nettement en phase vapeur <sup>(80)</sup>.

3° La répartition des bandes, dans la partie droite de la figure 9, montre que les plus déplacées sont celles des composés comportant des groupes ramifiés en  $\alpha$  surtout lorsqu'ils sont trisubstitués ( $t\text{Bu}$ ,  $t\text{Pent}$ ,  $\text{triEt Me}$ ), tandis que les moins déplacées sont toujours celles des néopentylcétone. Ceci prouve que le rôle des ramifications  $\beta$  est beaucoup moins important que celui des  $\alpha$ . Cependant la première « substitution  $\beta$  », par exemple dans les groupes  $\text{Pr}$  ou  $\text{sBu}$ , semble avoir un certain effet d'abaissement de fréquence qui devient particulièrement sensible dans les radicaux  $\text{diEt Me}$  ou  $\text{triEt Me}$  :

$\text{Me CO } i\text{Pr} :$  1 712-1 714  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{Me CO diEt Me} :$  1 709-1 711 ».

$\text{Me CO } t\text{Bu} :$  1 708-1 709  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{Me CO triEt Me} :$  1 702-1 704 ».

4° Enfin l'hexaméthylacétone sort nettement du domaine de fréquence des autres cétones saturées pour venir se placer dans celui des cétones  $\alpha$ - $\beta$ -éthyléniques aliphatiques ou des phénylcétone (acétophénone :  $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{liq}} = 1 685 \text{ cm}^{-1}$ ). Cette particularité est à rapprocher des anomalies spectroscopiques déjà observées en ultraviolet (faible intensité, absence de contraction) pour la même cétone et de sa très faible réactivité chimique. Ce comportement est probablement imputable à la présence de la sixième substitution  $\alpha$  qui confère à la molécule une rigidité particulière.

*En résumé*, s'il paraît impossible de chiffrer d'une manière précise les variations de la fréquence  $\nu(\text{C}=\text{O})$  des cétones saturées en fonction de la structure, nous pensons néanmoins avoir établi, ou confirmé, d'une manière certaine :

— l'existence de l'effet d'environnement moléculaire, faible mais systématique,

— l'abaissement de fréquence qui en résulte, de plus en plus accentué à mesure que se complique la structure réduite (en  $\alpha$  et  $\beta$  du carbonyle),

— l'importance particulière de la troisième substitution  $\alpha$ .

*Du point de vue théorique*, il est admis que la fréquence d'élongation d'une liaison simple ou multiple en infrarouge dépend simultanément des masses des atomes impliqués dans la vibration et de la constante de force de la liaison considérée. Celle-ci est régie à son tour par la distribution des électrons dans et autour de la liaison, donc par les effets inductifs et mésomères des substituants voisins <sup>(92)</sup>.

Dans une série de composés carbonylés homologues, l'effet de masse des substituants est faible et peut être considéré comme négligeable en première approximation.

D'autre part, d'après les recherches récentes de Bellamy et ses collaborateurs <sup>(93 à 96)</sup>, il semble qu'on puisse admettre les faits suivants : dans une molécule cétonique, les carbones en  $\alpha$  se trouvant dans le même plan que le carbonyle, les effets mésomère et inductif des radicaux alcoyles interviennent simultanément pour affaiblir le caractère de double liaison, donc pour diminuer la constante de force et déplacer la bande de vibration vers le rouge. Mais on doit tenir compte également de l'effet stérique des groupes et des interactions électroniques complexes susceptibles de se produire entre les substituants voisins.

Les facteurs capables d'influer sur la position de la bande  $\nu(\text{C}=\text{O})$  en infrarouge sont donc très analogues à ceux qui agissent sur la longueur d'onde du maximum d'absorption en ultraviolet. Toutefois, la fréquence d'élongation est conditionnée par la structure électronique de la molécule dans son état fondamental, tandis que l'énergie de la transition  $n \rightarrow \pi^*$  dépend simultanément des configurations des deux états fondamental et excité. En outre, c'est la plus ou moins grande stabilité de la double liaison  $\text{C}=\text{O}$  qui détermine la valeur de la constante de force, tandis que c'est l'excitation d'un électron non lié de l'atome d'oxygène qui provoque la transition  $n \rightarrow \pi^*$ .

Ces considérations justifient, au moins qualitativement, les différences observées dans le comportement des deux bandes.

<sup>(92)</sup> R. N. JONES et C. SANDORFY, *Technique of Organic Chemistry*, Interscience Publishers Inc., New York, 1956, 9, 247.

<sup>(93)</sup> L. J. BELLAMY, *J. chem. Soc.*, 1955, 2818 et 4221.

<sup>(94)</sup> L. J. BELLAMY et R. L. WILLIAMS, *J. chem. Soc.*, 1956, 2753.

<sup>(95)</sup> L. J. BELLAMY, L. C. THOMAS et R. L. WILLIAMS, *J. chem. Soc.*, 1956, 3704.

<sup>(96)</sup> L. J. BELLAMY et R. L. WILLIAMS, *J. chem. Soc.*, 1957, 861 et 863.

## CHAPITRE II

Spectres infrarouges des  $\beta$ -cétols :  
vibrations fondamentales $\nu(\text{C}=\text{O})$  et  $\nu(\text{OH})$ .

A la différence de ce qui se passe en ultraviolet, où le chromophore  $\text{C}=\text{O}$  est seul responsable de l'absorption, les cétols possèdent deux groupes pouvant donner naissance à des bandes de vibrations fondamentales en infrarouge : le carbonyle et l'hydroxyle. Les deux fonctions sont d'ailleurs susceptibles de réagir l'une sur l'autre par formation de liaisons hydrogène intra- ou intermoléculaires en faisant apparaître respectivement dans le milieu un chélate simple ou diverses formes de complexes, dimériques ou polymériques, en chaîne ouverte ou fermée.

Or, l'association mixte d'un composé cétonique avec un solvant hydroxylé déplace la bande  $\nu(\text{C}=\text{O})$  de 10 à 20  $\text{cm}^{-1}$  vers les plus courtes longueurs d'onde, <sup>(82)</sup>, <sup>(97)</sup>, <sup>(98)</sup>. D'autre part, la bande  $\nu(\text{OH})$ , dans les alcools et les glycols, occupe des positions différentes suivant que le groupe hydroxyle est libre ou associé et suivant le type de complexe dans lequel il est engagé <sup>(99)</sup>.

*Vibration OH associé :*

Intermoléculaire	{	Polymérique . . .	3 200 à 3 400 $\text{cm}^{-1}$
		Dimérique . . .	3 450 à 3 550 »
Intramoléculaire . . . . .			3 450 à 3 570 »
Vibration OH libre : . . . . .			3 590 à 3 650 »

On doit donc s'attendre à trouver dans les  $\beta$ -cétols, au moins à l'état liquide, une bande  $\text{C}=\text{O}$  déplacée par rapport à celle de la cétone de même structure et on peut espérer tirer des valeurs  $\nu(\text{OH})$  quelques renseignements sur les types d'associations existant dans les molécules étudiées.

**I. — Le spectre infrarouge des  $\beta$ -cétols dans la littérature.** — Jusqu'à présent un seul cétol a été, à notre connaissance, examiné dans l'infr-

<sup>(97)</sup> W. GORDY, *J. amer. chem. Soc.*, 1938, **60**, 605.

<sup>(98)</sup> J. LECOMTE, G. CHAMPETIER et P. CLÉMENT, *C. R. Acad. Sci.*, 1947, **224**, 553.

<sup>(99)</sup> L. J. BELLAMY, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1954, 83.

rouge moyen : le diacétone-alcool pour lequel Rasmussen, Tunnicliff et Brattain <sup>(100)</sup> rapportent les valeurs :

$$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{liq}} = 1712 \text{ cm}^{-1} \quad \text{et} \quad \nu(\text{OH})_{\text{liq}} = 3484 \text{ cm}^{-1}.$$

Les auteurs américains en déduisent que ce cétol est associé intramoléculairement à l'état liquide.

Des études plus détaillées, effectuées sur le troisième harmonique de la bande OH, dans le proche infrarouge aux environs de  $1\mu$ , ont conduit Badger et Bauer à conclure que le diacétone-alcool est également associé intramoléculairement en solution diluée dans le tétrachlorure de carbone <sup>(101)</sup>. Par contre, R. Heilmann et L. Freymann <sup>(102)</sup>, <sup>(101)</sup> et J. E. Dubois <sup>(104)</sup>, <sup>(105)</sup> appliquant la technique des dilutions à une série de  $\beta$ -cétoles primaires secondaires et tertiaires établissent que tous ces composés, associés intermoléculairement à l'état liquide, se désassocient et passent en partie ou totalement à l'état libre en solution diluée. J. E. Dubois confirme ces résultats grâce à la « méthode à l'orthochlorophénol » à associations intermoléculaires compétitives <sup>(106)</sup>. Il met par ailleurs en évidence, par l'étude des bandes  $2\nu(\text{OH})$  et  $3\nu(\text{OH})$  l'importance des effets stériques sur l'association des cétoles <sup>(104)</sup>.

II. — **Résultats personnels.** — Dans le cadre de ce travail, nous avons déterminé les fréquences fondamentales  $\nu'(\text{CO})$  et  $\nu'(\text{OH})$ , pour l'ensemble de nos cétoles à l'état liquide : tableau XIII. En outre, six d'entre eux, choisis parmi les plus caractéristiques (trois secondaires et trois tertiaires) ont été examinés en solution 0,01 M dans le tétrachlorure de carbone : tableau XIV, et nous donnons, dans les figures 10 à 13, les formes de quelques bandes.

1° VIBRATION  $\nu(\text{C}=\text{O})$ . — En comparant les positions des bandes carbonyle des cétoles liquides à celles des cétones saturées de même squelette carboné (colonne  $\nu(\text{C}=\text{O})$  du tableau XIII), on constate des abaissements de fréquence assez réguliers, dont les valeurs moyennes atteignent 7 à 8  $\text{cm}^{-1}$  pour les cétoles primaires et secondaires et environ 12  $\text{cm}^{-1}$  pour les cétoles tertiaires.

<sup>(100)</sup> R. S. RASMUSSEN, D. D. TUNNICLIFF et R. R. BRATTAIN, *J. amer. chem. Soc.*, 1949, **71**, 1068.

<sup>(101)</sup> R. M. BADGER et S. H. BAUER, *J. chem. Phys.*, 1937, **5**, 839.

<sup>(102)</sup> R. HEILMANN et L. FREYMAN, *Ann. Univ. Grenoble*, 1943, **19**, 131.

<sup>(103)</sup> R. FREYMAN et R. HEILMANN, *C. R. Acad. Sci.*, 1944, **219**, 415.

<sup>(104)</sup> J. E. DUBOIS, *C. R. Acad. Sci.*, 1944, **219**, 359, Thèse Docteur ès Sciences, Grenoble, 1947.

<sup>(105)</sup> J. E. DUBOIS, *Société Scientifique du Dauphiné*, 1947, **26**, P. V. n° 194.

<sup>(106)</sup> J. E. DUBOIS, *C. R. Acad. Sci.*, 1944, **219**, 333.



TABLEAU XIII

N <sup>os</sup>	Cétols	$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{cétol}}$	$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{kétone}}$	$\Delta\nu = \nu - \nu'$	$\nu'(\text{OH})$
1	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	1 706-1 709	1 715-1 717	8-9	3 430
2	$\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$	1 704-1 707	1 712-1 714	7-8	3 430
3	$\text{CH}_3\text{COCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OH}$	1 701-1 704	1 710-1 712	8-9	3 420
4	$\text{CH COC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$	1 699-1 701	1 708-1 709	8-9	3 435
5	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CHOHCH}_3$	1 706-1 708	1 715-1 716	8-9	3 425
6	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CHOHC}(\text{CH}_3)_3$	1 708-1 710	1 717-1 718	8-9	3 465
7	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CHOHCH}_3$	1 705-1 708	1 714-1 716	8-9	3 435
8	$\text{C}_6\text{H}_7\text{COCH}_2\text{CHOHCH}_3$	1 705-1 707	1 712-1 714	7	3 435
9	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}_2\text{CHOHCH}_3$	1 703-1 706	1 709-1 711	5-6	3 435
10	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COCH}_2\text{CHOHCH}_3$	1 704-1 706	1 710-1 712	6	3 445
11	$(\text{CH}_3)_2\text{CCH}_2\text{COCH}_2\text{CHOHCH}_3$	1 702-1 704	1 710-1 713	8-9	3 430
12	$\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CHOHCH}_3$	1 704-1 707	1 710-1 712	5-6	3 455
13	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CHOHCH}_3$	1 703-1 706	1 711-1 713	7-8	3 445
13'	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CHOHC}_6\text{H}_5$	1 703-1 705	1 712-1 713	8-9	3 445
14	$\text{C}_6\text{H}_7\text{COCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CHOHCH}_3$	1 700-1 703	1 708-1 710	7-8	3 450
16	$\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_2\text{CHOHCH}_3$	1 697-1 699	1 705-1 707	8	3 415
17	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)_2$	1 702-1 705	1 714-1 715	10-12	3 450
19	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	1 701-1 703	1 714-1 716	13	3 500
20	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COCH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)\text{C}_3\text{H}_7$	1 698-1 700	—	—	3 500
21	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1 697-1 698	—	—	3 500
22	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COCH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1 697-1 700	—	—	3 505
23	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COCH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	1 694-1 696	—	—	3 495
24	$(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_3$	1 688-1 690	—	—	3 490
25	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{COCH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	1 696-1 698	1 710-1 712	14	3 490
26	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{COH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	1 693-1 696	—	—	3 490
27	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COH}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$	1 691-1 696	—	—	3 490

Ces déplacements sont du même ordre de grandeur que ceux qui résultent de la mise en solution d'une cétone dans un milieu alcoolique. Il n'est donc pas impossible *a priori* de les attribuer à l'influence de la liaison hydrogène inter- ou intramoléculaire.

TABLEAU XIV

N°	$\nu_s(\text{C}=\text{O})$	$\nu_t(\text{C}=\text{O})$	$\Delta\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu_s(\text{OH})$	$\nu_t(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$
6	1 712-1 714	1 708-1 710	4	3 550	3 465	85
9	1 706-1 707	1 703-1 706	1-3	3 550	3 435	115
16	1 702-1 703	1 697-1 699	4-5	3 560	3 445	115
17	1 710-1 712	1 702-1 705	7-8	3 525	3 450	75
19	1 707-1 709	1 701-1 703	6	3 525	3 500	25
25	1 702-1 705	1 696-1 698	6-7	3 505	3 490	15

Les numéros des cétoles sont ceux du tableau XIII.

Pour les quelques composés examinés en solution, l'effet du solvant inerte se traduit par une augmentation de fréquence  $\Delta\nu(\text{C}=\text{O}) = \nu_s' - \nu_t'$  de 2 à 4  $\text{cm}^{-1}$  pour les cétoles secondaires et d'environ 7  $\text{cm}^{-1}$  pour les cétoles tertiaires. Ce glissement bathochrome, supérieur à celui qu'on observe généralement pour les cétones, est vraisemblablement attribuable en partie à une diminution d'association.

2° VIBRATION  $\nu(\text{OH})$ . — Les positions moyennes des vibrations de valence  $\nu(\text{OH})$  des cétoles liquides varient avec la nature de la fonction alcool et la bande correspondante apparaît d'autant plus large que la fréquence est plus petite :

Fonction alcool	$\nu(\text{OH})_{\text{liq}}^{\text{moy}}$
—	—
Primaire . . . . .	3430 $\text{cm}^{-1}$
Secondaire . . . . .	3440 »
Tertiaire . . . . .	3490 »

Le passage à la solution entraîne un déplacement vers le rouge, important pour les cétoles secondaires (de l'ordre de 100  $\text{cm}^{-1}$ ), beaucoup plus faible pour les cétoles tertiaires (20  $\text{cm}^{-1}$ ) et intermédiaire pour le diacétone-alcool (75  $\text{cm}^{-1}$ ). C'est le phénomène inverse qu'on observe pour la bande  $\text{C}=\text{O}$ , ce qui montre que les coefficients d'association du carbonyle et de l'hydroxyle ne sont pas forcément identiques, comme on aurait pu le supposer.

Pour les cétoles primaires et secondaires à l'état liquide nos résultats

pourraient s'accorder avec l'existence d'associations polymériques des groupes OH, ne mettant pas en jeu le carbonyle, tandis que les cétoles tertiaires sembleraient présenter surtout soit des associations diméri-

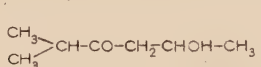
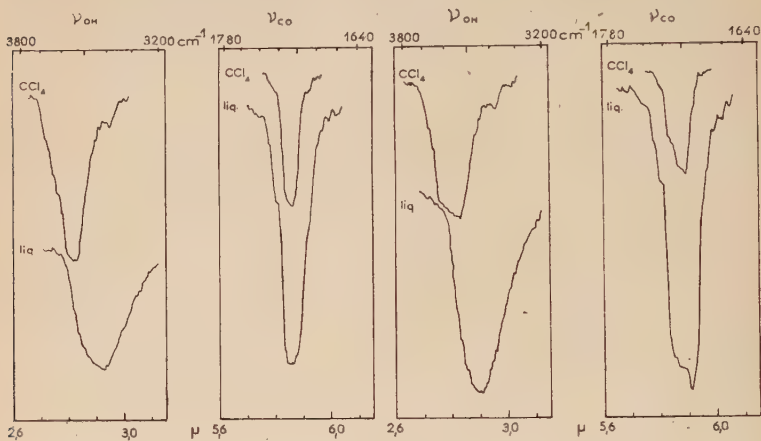


Fig. 10.

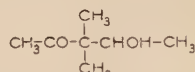


Fig. 11.

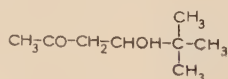
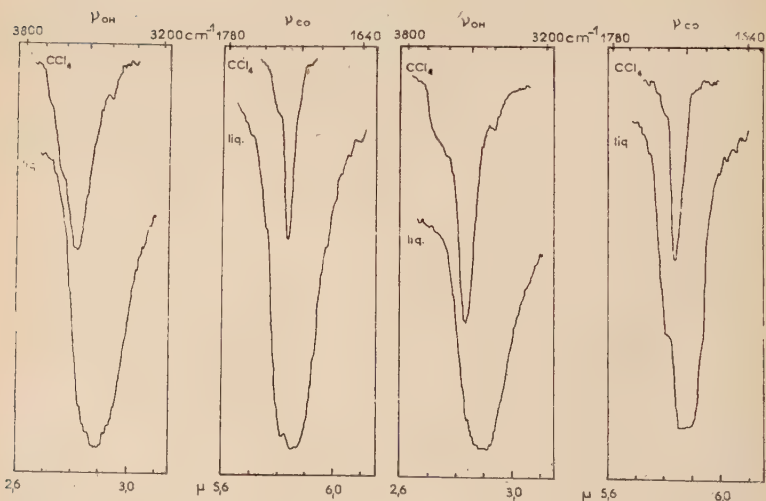


Fig. 12.

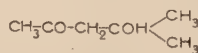


Fig. 13.

ques  $>C=O \dots H-O-$  en chaîne ouverte ou fermée, soit des complexes intramoléculaires.

Pour les deux cétoles dont les bandes d'absorption U. V. sont déplacées de façon anormale dans les solvants polaires, l'examen du spectre infrarouge semble confirmer les hypothèses que nous avons envisagées. En solution M/100, la diméthyl-5,5 hexanol-4 one-2 présente une bande assez fine à  $3\,550\text{ cm}^{-1}$  ce qui est bien le domaine de fréquence d'un groupe OH associé intramoléculairement (fig. 12). La diméthyl-3,3 pentanol-4 one-2 au contraire montre une bande large, à peu coupé (fig. 11), vraisemblablement constituée par la superposition de deux bandes situées aux alentours de  $3\,620$  et  $3\,540\text{ cm}^{-1}$ , la première pouvant être due à la vibration du groupe OH libre et la seconde à la subsistance d'une certaine quantité de complexe intermoléculaire.

Ces diverses constatations permettent de penser que l'association par liaison hydrogène dans les  $\beta$ -cétoles est un phénomène particulièrement complexe. Il faut vraisemblablement admettre plusieurs types d'agrégats moléculaires existant simultanément et dont les proportions varient avec l'état physique du composé (liquide ou solution plus ou moins diluée), ainsi qu'avec les effets électroniques et stériques au voisinage des deux groupes fonctionnels.

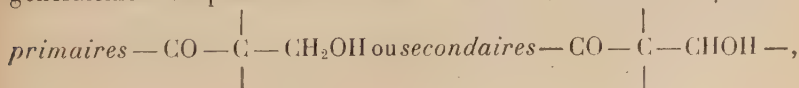
## TROISIÈME PARTIE

### CHAPITRE PREMIER

#### Méthodes de préparation des $\beta$ -cétoles.


Exception faite du diacétone-alcool, les  $\beta$ -cétoles ne sont pas des produits commerciaux. On peut les obtenir par condensation nucléophile directe des cétones avec les aldéhydes ou des cétones entre elles. Ces réactions se produisent soit en milieu acide, soit en milieu basique, mais il est indispensable de s'adresser à un agent basique si l'on veut séparer la molécule hydroxylée et non ses produits de déshydratation.

Dans la condensation d'une cétone avec un aldéhyde, ce dernier joue dans tous les cas le rôle de molécule associée. La réaction, réalisée généralement en présence d'une base minérale, conduit aux  $\beta$ -cétoles



suivant que l'aldéhyde mis en jeu est constitué par le formol ou par un homologue supérieur.

Les condensations d'une cétone sur elle-même, ou de deux cétones différentes l'une sur l'autre, permettent d'obtenir respectivement les  $\beta$ -cétols de *duplication* et les  $\beta$ -cétols *mixtes tertiaires* tous deux du

type  $\text{—CO—C—COH}$  . Les bases minérales étant le plus souvent

inefficaces, on doit s'adresser à des agents plus actifs constitués essentiellement par des composés organomagnésiens mixtes.

Dans ces diverses réactions, lorsque la molécule associante est dissymétrique, le problème se pose de savoir quel est celui des deux carbonyles théoriquement prévisibles qui se condense sur le groupe carbonyle polarisé de l'aldéhyde ou de la cétone associés. Expérimentalement on constate une orientation sélective ou très nettement préférentielle dans la condensation d'une cétone avec le formol ou d'une cétone sur elle-même. Par contre, la préparation des  $\beta$ -cétols secondaires conduit fréquemment à des mélanges d'isomères. Nous avons donc été amené à identifier ces produits et dans certains cas nous avons réussi à les séparer.

Nous passerons rapidement en revue les différents cas étudiés en commençant par les plus simples.

1. — **Cétols primaires.** — La condensation des cétones avec le formol, sous l'influence de la soude ou de la potasse, en milieu aqueux ou anhydre, est restée longtemps une opération décevante à cause de la trop grande facilité de polymérisation de l'aldéhyde. En 1951, Hays, Hager, Engelmann et Spurlin<sup>(107)</sup> ont mis au point un appareillage ingénieux permettant d'introduire au sommet d'une colonne le formaldéhyde et le catalyseur qui rencontrent à contre-courant les vapeurs de la cétone. Grâce à ce dispositif les rendements en cétols primaires atteignent 70 à 90 p. 100.

*Orientation des condensations.* — Les différents auteurs sont unanimes à admettre que la réaction a lieu par protolyse d'un hydrogène porté par le carbone le plus substitué en  $\alpha$  du carbonyle et conduit toujours au cétol le plus ramifié.

En fait, si cette orientation est nettement préférentielle, elle n'est pas toujours absolument sélective. Par exemple, avec la butanone-2 nous avons constaté environ 5 p. 100 de condensation par le  $\text{CH}_3$ . Mais nous avons pu, dans tous les cas, isoler les isomères ramifiés par distillation fractionnée.

(107) T. HAYS, G. F. HAGER, H. M. ENGELMANN et M. SPURLIN, *J. amer. chem. Soc.*, 1951, **73**, 5369.



II. — **Cétols de duplication.** — En présence des bases minérales, seules l'acétone et la butanone-2 se condensent sur elles-mêmes avec un rendement appréciable. La duplication des cétones supérieures peut être réalisée sous l'influence d'agents organomagnésiens dont les plus actifs sont :

- les composés aminomagnésiens mixtes  $\text{>NMgX}$  (J. Colonge, 1934) <sup>(108)</sup> ;
- les halogénures d'alcoylmagnésium  $\alpha$ -ramifiés  $\text{>CHMgX}$  ou  $\text{>CMgX}$  (J. E. Dubois, 1947) <sup>(109)</sup>.

Ces deux catégories de réactifs permettent d'effectuer la duplication de n'importe quelle cétone, linéaire ou ramifiée, à condition que la structure même de cette dernière ne rende pas la condensation impossible, comme c'est le cas pour les cétones qui portent moins de trois hydrogènes en  $\alpha$  du carbonyle, ou pour des composés comme la diméthyl-2,6 heptanone-4 ou la diéthyl-3,3 pentanone-2.

Nous avons utilisé pour toutes nos opérations le chlorure d'isopropylmagnésium (introduction lente d'une demi-mole d'agent magnésien dans une mole de cétone à zéro degré).

**Orientation des condensations.** — La duplication d'une cétone dissymétrique paraît toujours se faire par protolyse d'un hydrogène porté par le carbone le moins substitué en  $\alpha$  du carbonyle <sup>(108)</sup>, <sup>(109)</sup>, <sup>(110)</sup>. Nous n'avons trouvé aucune exception à cette règle.

En collaboration avec E. Zoch <sup>(111)</sup> nous avons montré en particulier que la duplication de la butanone-2 en milieu magnésien conduit bien à un seul cétole  $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{COH}(\text{CH}_3) - \text{C}_2\text{H}_5$ , contrairement à l'opinion d'autres auteurs <sup>(112)</sup> qui pensaient avoir obtenu le mélange des deux isomères.

De même, les duplications de la méthyl-4 pentanone-2 et de la diméthyl-4,4 pentanone-2 se font uniquement par l'intermédiaire du groupe  $\text{CH}_3$  bien que nous ayons noté un fait inattendu : les bandes de conjugaison des cétones  $\alpha$ - $\beta$ -éthyléniques correspondantes, dans l'ultraviolet ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{alcool}} = 241$  et  $246 \text{ m}\mu$  respectivement) ont des longueurs d'onde anormales par rapport à celles qu'on pouvait attendre d'après les règles de Woodward <sup>(113)</sup>, <sup>(114)</sup>. Mais une étude chimique et spectroscopique, dont l'exposé sortirait du cadre de ce travail, nous a permis d'établir

<sup>(108)</sup> J. COLONGE, Thèse Ingénieur-Docteur, Lyon, 1934.

<sup>(109)</sup> J. E. DUBOIS, *C. R. Acad. Sci.*, 1947, **224**, 1018.

<sup>(110)</sup> V. GRIGNARD et M. FLUCHAIRE, *Ann. Chim.*, 1928, **9**, 5.

<sup>(111)</sup> E. ZOCH, Diplôme d'Ingénieur, Sarrebruck, 1954.

<sup>(112)</sup> H. J. SHINE et E. E. TURNER, *J. Inst. Petrol.*, 1950, **73**, 314.

<sup>(113)</sup> R. B. WOODWARD, *J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 1123 ; 1942, **64**, 76.

<sup>(114)</sup> L. K. EVANS et A. E. GILLAM, *J. chem. Soc.*, 1941, 815 ; 1943, 565.

que le déplacement des bandes semble dû, non pas à la présence d'isomères dans les cétones éthyléniques examinées, mais à un effet bathochrome particulier des ramifications en  $\beta$  du chromophore conjugué.

III. — *Cétols secondaires.* — La préparation d'un  $\beta$ -cétol secondaire, par condensation d'une cétone avec tout autre aldéhyde que le formol, peut être réalisée le plus souvent en présence d'une base minérale et dans certains cas particuliers en milieu magnésien.

1° CONDENSATION EN MILIEU BASIQUE. — Avec toutes les cétones qui s'ionisent facilement sous l'influence des bases, l'opération est effectuée en milieu anhydre homogène, par introduction lente de l'aldéhyde liquide ou gazeux, dans un mélange du catalyseur (soude ou potasse méthylalcoolique) et d'un gros excès de cétone qui sert à la fois de molécule associante et de solvant. J. E. Dubois et ses collaborateurs <sup>(115)</sup>, <sup>(116)</sup> ont déterminé les conditions opératoires et les concentrations en catalyseur susceptibles de conduire aux meilleurs rendements.

Lorsque la cétone est symétrique, l'orientation de la réaction ne pose évidemment aucun problème. Une difficulté se présente toutefois avec l'acétone qui subit une duplication partielle en diacétone-alcool sous l'influence de la base : sa condensation avec les aldéhydes fournit un mélange de cétoles tertiaire et secondaire, plus ou moins faciles à isoler suivant l'aldéhyde mis en jeu.

Par exemple, avec l'éthanal, la pentanol-4 one-2 et le diacétone-alcool ont des points d'ébullition très voisins et leur séparation s'était avérée jusqu'à présent impossible <sup>(117)</sup>, <sup>(118)</sup>. Nous avons pu cependant la réaliser par distillation sous vide sur une colonne à remplissage statique d'environ 60 plateaux théoriques. Mais il est plus pratique de préparer la pentanol-4 one-2 par hydrogénation ménagée de l'acétylacétone en présence de nickel de Raney, suivant la technique de Stutsman et Adkins <sup>(119)</sup>. L'élimination de la dicétone en excès et du pentanediol-2,4, dont on ne peut éviter totalement la formation, est relativement plus facile que celle du diacétone-alcool.

Par contre, avec le triméthyléthanal, la diméthyl-5,5 hexanol-4 one-2  $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{Eb}_2=57^\circ\text{C}$ ;  $n_D^{25}=1,4366$  (\*) est facile à isoler.

<sup>(115)</sup> J. E. DUBOIS, *Bull. Soc. chim.*, 1949, **46**, 66 ; 1950, **47**, 61.

<sup>(116)</sup> J. E. DUBOIS et R. LUFT, *C. R. Acad. Sci.*, 1954, **238**, 485.

<sup>(117)</sup> I. P. KYRIDES, *J. amer. chem. Soc.*, 1933, **55**, 3431.

<sup>(118)</sup> W. CLOSS, Diplôme d'Ingénieur, Sarrebruck, 1954.

<sup>(119)</sup> P. S. STUTSMANN et H. ADKINS, *J. amer. chem. Soc.*, 1939, **61**, 3303.

(\*) Nous ne rapportons ici les constantes que pour les composés qui ne sont pas décrits dans la littérature.

Avec les cétones symétriques supérieures le risque de duplication en milieu basique se trouve à peu près totalement supprimé et l'on obtient de bons rendements en cétoles secondaires avec n'importe quel aldéhyde <sup>(120)</sup>. C'est ainsi que nous avons préparé l'éthyl-3 heptanol-2 one-4  $C_3H_7 - CO - CH(C_2H_5) - CHOH - CH_3$ ,  $Eb_1 = 70^0$ ;  $n_D^{25} = 1,4380$ .

Lorsque la molécule associante n'est pas symétrique, la préparation des  $\beta$ -cétoles secondaires en milieu basique se complique car, dans la plupart des cas, les deux carbanions théoriquement prévisibles réagissent effectivement. Nous nous sommes limité ici aux condensations des méthyl-cétones avec l'éthanal.

Dans ce cas, la réaction demeure sélective lorsque la cétone porte une ou deux ramifications en  $\beta$  du carbonyle et fournit le cétole le moins ramifié <sup>(121)</sup>, <sup>(122)</sup>, <sup>(123)</sup> (\*).

Par contre, avec les cétones linéaires, on obtient les deux isomères, dans des proportions variables suivant la structure et les conditions opératoires, mais il y a en général une prédominance du cétole le plus ramifié <sup>(1)</sup>, <sup>(124)</sup> :

— avec la butanone-2, nous n'avons pas réussi à séparer totalement les deux composés, mais nous avons pu isoler à l'état pur la méthyl-3 pentanol-4 one-2 qui constitue 85 à 90 p. 100 du mélange. Quant à l'hexanol-5 one-3 nous l'avons préparée par hydrogénation de la  $\beta$ -dicétone correspondante ;

— avec la pentanone-2, la séparation devient possible sur une colonne de 60 plateaux théoriques et l'heptanol-2 one-4 constitue environ 40 p. 100 du produit condensé.

Enfin, nous avons étudié en détail la réaction de la méthyl-3 butanone-2 avec l'éthanal pour laquelle on admettait jusqu'à maintenant la formation unique du cétole  $\alpha$ -disubstitué <sup>(125)</sup>, <sup>(126)</sup>, <sup>(127)</sup>. Nous avons montré qu'en fait elle conduit simultanément aux deux composés :

(A) méthyl-2 hexanol-5 one-3 :  $Eb_5 = 64^0$ ;  $n_D^{25} = 1,4293$ ,

(B) diméthyl-3,3 pentanol-4 one-2 :  $Eb_5 = 72^0$ ;  $n_D^{25} = 1,4410$ ,

dans les proportions de 40 et 60 p. 100 respectivement.

<sup>(120)</sup> J. E. DUBOIS et R. LUFT, *Bull. Soc. chim.*, 1954, 1153.

<sup>(121)</sup> J. E. DUBOIS, R. LUFT et F. WECK, *C. R. Acad. Sci.*, 1952, **234**, 2289 ; *Ann. Univ. Saraviensis*, 1952, **2**, 39.

<sup>(122)</sup> J. E. DUBOIS et R. LUFT, *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **240**, 1540.

<sup>(123)</sup> R. LUFT, *Bull. Soc. chim.*, 1957, 181.

<sup>(124)</sup> R. HEILMANN, G. DE GAUDEMARIS et P. ARNAUD, *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **240**, 1542.

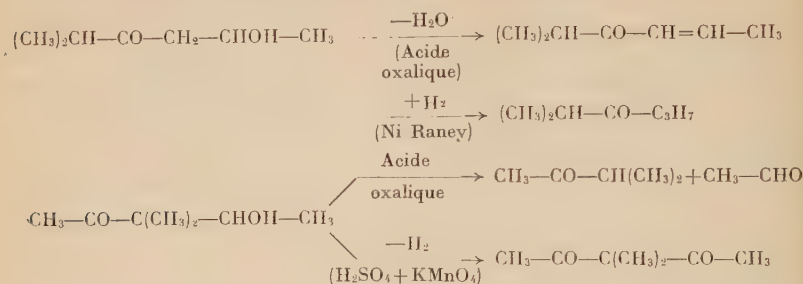
<sup>(125)</sup> J. SALKIND, *Zentr. Blatt.*, 1905, **2**, 752.

<sup>(126)</sup> J. E. DUBOIS, Thèse Docteur ès Sciences, Grenoble, 1947.

<sup>(127)</sup> A. T. NIELSEN et E. B. W. OVIST, *J. amer. chem. Soc.*, 1954, **76**, 5165.

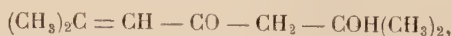
(\*) Je remercie vivement mon camarade R. Luft qui m'a fourni des échantillons des corps qu'il avait préparés.

Une distillation sous vide, sur forte colonne, nous a permis d'obtenir à l'état pur les deux corps que nous avons caractérisés par l'étude chimique et spectroscopique de leurs différents dérivés (\*) :



2° CONDENSATION PAR LES MAGNÉSIENS. — Avec les cétones ramifiées qui donnent de très mauvais rendements en milieu basique et lorsque la duplication cétolique n'a pas lieu, on a intérêt à effectuer une condensation magnésienne en deux étapes <sup>(128)</sup>, <sup>(129)</sup> qui donne de bons résultats à condition qu'aucun phénomène d'échange métal-hydrogène ne se produise <sup>(130)</sup>. C'est ainsi qu'a été obtenue la méthyl-2 isopropyl-5 nonanol-2 one-4  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)-\text{CHOH}-\text{C}_3\text{H}_7$  (cristaux blancs,  $F = 45^\circ-46^\circ$ ).

IV. — **Cétols mixtes tertiaires.** — La condensation de deux cétones différentes l'une sur l'autre pose des problèmes d'orientation et conduit à des mélanges complexes lorsque les deux molécules carbonylées sont simultanément condensables sur elles-mêmes. Aussi n'avons-nous examiné qu'un seul  $\beta$ -cétole mixte tertiaire, la diméthyl-2,6 isopropyl-3 heptanol-2 one-4  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)-\text{COH}(\text{CH}_3)_2$ , résultant de la fixation de la diisobutylcétone sur l'acétone, et obtenue par une méthode magnésienne analogue à celle que nous venons d'indiquer dans le paragraphe précédent. Même dans ce cas, la réaction n'est pas simple : le phénomène d'échange métal-hydrogène a lieu, mais l'anion formé  $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2^-$ , s'il se condense sur l'acétone pour donner une certaine quantité de semi-phorone :



ne se fixe pas sur la diisobutylcétone. La structure de la diméthyl-2,6 isopropyl-3 heptanol-2 one-4 est confirmée par l'examen du spectre ultraviolet.

<sup>(128)</sup> A. T. NIELSEN, G. GIBBONS et C. A. ZIMMERMAN, *J. amer. chem. Soc.*, 1951, **73**, 4696.

<sup>(129)</sup> M. LIEBSCHER, *Thèse Doctor Rerum Naturalium*, Sarrebruck, 1956.

<sup>(130)</sup> C. R. HAUSER et W. H. PUTERBAUGH, *J. amer. chem. Soc.*, 1953, **75**, 1956.

(\*) Les détails de ce travail seront publiés par ailleurs.

## CHAPITRE II

Purification spectroscopique des  $\beta$ -cétols.

Les composés préparés par l'une ou l'autre des techniques que nous avons indiquées ne sont jamais directement utilisables pour une étude spectrophotométrique précise. La faible intensité de la bande d'absorption ultraviolette la rend en effet si sensible à la présence de traces d'impuretés absorbantes que certaines de celles-ci, à la teneur de 1/1 000, suffisent à altérer complètement la véritable bande cétolique. Aussi doit-on faire subir aux cétoles une purification très poussée, assez délicate, afin de mesurer avec certitude leurs spectres d'absorption véritables.

Les méthodes mises au point pour cette purification étant assez analogues à celles que nous avons décrites antérieurement pour les cétones saturées (<sup>1</sup>), nous n'y reviendrons pas en détail.

I. — *Impuretés absorbantes susceptibles d'exister dans les  $\beta$ -cétols.* —

Les plus gênantes sont : les composés carbonylés éthyléniques et les composés  $\beta$ -dicarbonylés.

A. — COMPOSÉS CARBONYLÉS ÉTHYLÉNIQUES. — Dans les aldéhydes et les cétones  $\alpha$ -éthyléniques, la conjugaison des chromophores  $C=C$  et  $C=O$  fait apparaître une bande d'absorption très intense ( $\epsilon=10$  à 15 000) située entre 210 et 250 m $\mu$  (<sup>113</sup>), (<sup>114</sup>), (<sup>131</sup>). De plus celle du carbonyle se trouve exaltée et déplacée vers les grandes longueurs d'onde. Ces deux bandes caractéristiques ne recouvrent pas totalement celle du  $C=O$  saturé mais sont d'autant plus gênantes qu'elles s'en rapprochent davantage. En général on observe une altération de la courbe du cétole dès que la teneur en corps éthylénique conjugué atteint 0,5 p. 100.

Les cétones  $\beta$ -éthyléniques présentent une bande d'absorption assez voisine de celle du composé saturé correspondant mais nettement plus intense (<sup>132</sup>), (<sup>133</sup>). Une telle impureté, à la teneur de quelques p. 100, risque donc d'augmenter l'intensité de la bande du cétole et parfois de déplacer légèrement son maximum sans qu'une déformation apparente du spectre signale sa présence. Nous avons pu cependant la déceler et la doser d'une manière précise en mesurant la vitesse de fixation du

(<sup>113</sup>) E. A. BRAUDE et E. A. EVANS, *J. chem. Soc.*, 1955, 3334.

(<sup>132</sup>) H. F. GRAY, R. S. RASMUSSEN et D. D. TUNNICLIFF, *J. amer. chem. Soc.*, 1947, 69, 1630.

(<sup>133</sup>) R. C. COOKSON et N. S. VARYAR, *J. chem. Soc.*, 1956, 2302.



brome sur la double liaison suivant la méthode coulométrique mise au point par W. Walisch et J. E. Dubois <sup>(134)</sup>, <sup>(135)</sup>.

B. — COMPOSÉS  $\beta$ -DICARBONYLÉS. — Dans la quasi-totalité des cétoles secondaires étudiés et dans un certain nombre de tertiaires nous avons constaté la présence de  $\beta$ -dicétone. Celle-ci peut se former au cours de la préparation ou apparaître ultérieurement, soit pendant la distillation, soit par altération lente du composé hydroxycarbonylé.

Les  $\beta$ -cétoles secondaires notamment ont une tendance particulière à l'auto-oxydation. Il est indispensable de les distiller sous atmosphère d'azote ou de gaz carbonique et de les conserver en ampoule scellée à l'abri de la lumière.

L'impureté dicétonique est particulièrement gênante : elle existe en effet, à l'état d'énol, sous forme de chélate conjugué, dont la bande d'absorption est exactement dans le domaine de longueurs d'onde du carbonyle saturé. Son intensité étant environ 500 fois plus grande, elle peut masquer complètement le spectre, et le perturbe déjà lorsque sa teneur est de l'ordre de 0,02 p. 100. La meilleure méthode de détection de la dicétone est le test chimique au perchlorure de fer <sup>(1)</sup> dont la sensibilité correspond à celle du spectre ultraviolet.

II. — **Purification des cétoles par distillation fractionnée.** — Les  $\beta$ -hydroxycétone sont trop fragiles et trop sensibles au pH du milieu pour qu'on puisse réaliser leur purification par l'intermédiaire d'un dérivé cristallisé de la fonction alcool ou de la fonction cétone, très difficiles sinon impossibles à obtenir sans déshydratation ni coupure.

On est donc contraint d'effectuer des distillations successives, sous pression réduite, au moyen d'appareils à haut pouvoir de fractionnement.

Nous avons utilisé :

soit des colonnes à remplissage statique, réglées automatiquement, d'un pouvoir de fractionnement équivalent à 60 plateaux théoriques, et mises au point au laboratoire <sup>(136)</sup>;

soit un appareillage plus simple, moins puissant mais aussi plus souple, que nous avons spécialement conçu pour cet usage et qui permet de travailler avec de très faibles quantités de produits <sup>(1)</sup>.

La purification spectroscopique de chaque cétole a exigé deux à cinq rectifications successives. Chaque distillation a été suivie en contrôlant l'indice de réfraction et le spectre ultraviolet des diverses fractions. Les échantillons destinés à l'étude spectrophotométrique n'ont

<sup>(134)</sup> J. E. DUBOIS et W. WALISCH, *J. chim. Phys.*, 1955, **52**, 775.

<sup>(135)</sup> W. WALISCH, *Thèse Doctor Rerum Naturalium*, Sarrebruck, 1956.

<sup>(136)</sup> J. E. DUBOIS et F. BECKER, *Ann. Univ. Saraviensis*, 1954, **3**, 3.

été considérés comme purs que lorsque plusieurs fractions consécutives remplissaient simultanément les conditions suivantes :

- Point d'ébullition et indice de réfraction constants.
- Tests au brome et au chlorure ferrique négatifs.
- Spectres ultraviolets identiques en longueur d'onde et en intensité.

Dans ces conditions, nous pouvons affirmer que tous les corps examinés contenaient moins de 0,5 p. 100 de composés carbonylés éthyléniques, conjugués ou non, et moins de 0,01 p. 100 de  $\beta$ -dicétone.

## CONCLUSION

Ayant préparé et spécialement purifié une série de cétones et de  $\beta$ -hydroxycétones saturées aliphatiques, nous en avons déterminé les spectres ultraviolets et infrarouges. Notre attention s'est portée essentiellement sur la bande carbonyle et ses variations en fonction de l'environnement moléculaire et du solvant.

Les principaux résultats que nous avons pu dégager, grâce au grand nombre de corps étudiés et à la variété de leur structure sont les suivants :

1° En *ultraviolet*, nous avons montré que la transition  $n \rightarrow \pi^*$  est influencée principalement par la « structure réduite » de la molécule, c'est-à-dire par le nombre et la position des substituants placés en  $\alpha$  et  $\beta$  du chromophore, et secondairement par la polarité du solvant, surtout lorsque celui-ci est capable de former des liaisons hydrogène avec le carbonyle.

Une étude quantitative comparée des déplacements observés nous a conduit à définir un certain nombre de paramètres permettant de chiffrer les différents effets qui entrent en jeu.

— Le déplacement de fréquence dans l'hexane,  $\Delta\nu_{\text{H}}$ , qui est une fonction des contributions spécifiques des radicaux alcoyles, ou encore des incréments de substitutions  $\alpha$  et  $\beta$ , peut être utilisé pour exprimer quantitativement la « structure réduite ».

— Le « paramètre de contraction »,  $\sigma$ , qui figure dans l'expression de  $\Delta\nu_{\text{H}}$ , représente l'interaction des groupes alcoyles situés de part et d'autre du chromophore.

— Les « paramètres de solvant »  $A_s$  et  $b^s$  mesurent respectivement la « force » de celui-ci, c'est-à-dire son action sur la cétone de base, l'acétone, et la sensibilité propre de la transition  $n \rightarrow \pi^*$  des cétones saturées à l'effet du milieu. Ils permettent de relier empiriquement les variations de ce dernier à la structure de la molécule.

Ces notions nous ont conduit à établir une règle générale de calcul de la position du maximum d'absorption des cétones, ainsi que des

règles particulières valables pour trois solvants types : l'hexane, l'alcool et l'eau.

Le cas des  $\beta$ -cétoles est un peu plus complexe. Les considérations précédentes restent valables, mais il se superpose une influence du groupe hydroxyle situé en  $\beta$ , qui provoque, pour la position de la bande, de petites fluctuations que nous avons essayé de relier à la structure et qui semblent dépendre beaucoup de la géométrie de la molécule et de son état d'association.

2° En *infrarouge*, la nature même du problème et les moyens expérimentaux dont nous disposions, ne nous ont pas permis d'effectuer une étude aussi quantitative. Nous avons cependant établi clairement l'effet de l'environnement moléculaire sur la vibration de valence  $C=O$  et l'abaissement de fréquence qui en résulte, beaucoup plus faible mais aussi indubitable qu'en ultraviolet.

L'examen comparé des bandes fondamentales  $\nu(C=O)$  et  $\nu(OH)$  dans les  $\beta$ -cétoles et les cétones correspondantes, à l'état liquide et dans un solvant inerte, a confirmé et même étendu les résultats pressentis en ultraviolet, concernant la structure et l'état d'association des  $\beta$ -hydroxy-cétones.

3° *Qualitativement*, l'ensemble des phénomènes observés s'explique assez bien dans le cadre des conceptions actuelles qui font intervenir les effets électroniques des substituants.

*Quantitativement*, les données théoriques sont encore trop limitées et mouvantes pour que les conclusions qu'on peut en tirer aient une valeur définitive. On ne peut espérer atteindre des interprétations vraiment cohérentes avant d'avoir réussi à traiter les systèmes considérés, avec une approximation suffisante, par les méthodes de la mécanique quantique.

(Laboratoire de Chimie-Physique  
de l'Université de la Sarre, Sarrebruck).

---

# CONTRIBUTION A LA SYNTHÈSE (\*) DES COMPOSÉS ACÉTYLÉNIQUES

Par WŁADYSŁAW CHODKIEWICZ

## SOMMAIRE

### INTRODUCTION.

### CHAPITRE PREMIER. — *Réaction d'éthynylation.*

#### I. — GÉNÉRALITÉS.

#### II. — ÉTUDE DES FACTEURS.

##### 1) *Agent de condensation ou de décomposition.*

###### A) Salifications.

a) des groupes hydroxyles.

b) des hydrogènes acétyléniques.

B) Comparaison des agents de condensation.

C) Comparaison des agents de décomposition.

##### 2) *Réactifs.*

###### A) Réactivité à la condensation.

a) réactivité des cétones.

b) réactivité des acétyléniques.

###### B) Réactivité à la décomposition.

a) décomposition en solution.

b) décomposition à chaud.

---

(\*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le titre de Docteur de l'Université et soutenue le 19 juin 1957 devant la Commission d'examen.

C) Déplacement d'équilibre.

D) Réactifs divers.

- a) composé carbonylé.
- b) iodure mercurique.

3) *Solvants.*

A) Qualités propres.

B) Pouvoir dissolvant.

4) *Température.*

### III. — APPLICATIONS.

A) Condensation.

- a) Préparation des alcools.
- b) Préparation des glycols.

B) Décomposition.

- a) décomposition des glycols.
- b) décomposition des alcools tertiaires.

C) Réactions d'échange.

## CHAPITRE II. — Préparation des composés polyacétyléniques.

### I. — GÉNÉRALITÉS.

### II. — ÉTUDE DES FACTEURS.

1) *Nature des composés acétyléniques.*

- a) composé acétylénique vrai.
- b) dérivé bromé acétylénique.
- c) choix du couple de réactifs.

2) *Proportion de sel cuivreux.*

3) *Agent basique.*

4) *Solvant.*

5) *Température et temps.*

### III. — RÉSULTATS.

### IV. — MODE OPÉRATOIRE.

### V. — PRÉPARATION DES BROMO-1 ACÉTYLÉNIQUES.

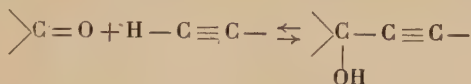
## CONCLUSION.



## INTRODUCTION

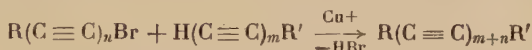
Dans ce travail qui est une contribution à l'étude des méthodes de synthèse de composés acétyléniques, nous nous sommes intéressé principalement aux deux réactions suivantes :

1) La réaction d'éthynylation :



qui consiste à condenser un composé acétylénique vrai sur un composé carbonyle.

2) Une méthode de synthèse de substances polyacétyléniques conjuguées :



résultant d'une élimination d'acide bromhydrique entre un bromo-acétylénique et un acétylénique vrai, en présence de sels cuivreux.

La première réaction a été largement utilisée depuis les premières publications de Nef et Iotsitch à la fin du siècle dernier. Nous nous sommes particulièrement attaché à l'étude de sa réversibilité et des conséquences qui en découlent. La réversibilité porte non sur les « ols » acétyléniques, mais sur les « olates » métalliques correspondants, formés par action de l'agent de condensation.

Nous avons examiné l'influence des facteurs de la réaction, sur les déplacements d'équilibre; c'est-à-dire : la nature des réactifs utilisés, l'agent de condensation ou de décomposition, le solvant, la température et le temps.

Le cas le plus général et le plus complexe de ce type de réaction correspond à la préparation d'un glycol dissymétrique où le système peut théoriquement comporter huit constituants différents. Le jeu des réactions possibles est illustré par le schéma de la page 824.

Les conclusions de cette étude nous ont amené à déterminer les meilleures conditions expérimentales à réaliser pour effectuer soit des condensations, soit des décompositions, soit encore des échanges.

La deuxième réaction est originale et constitue un procédé nouveau de préparation de substances polyacétyléniques. Les principales méthodes antérieurement proposées pour l'obtention de telles substances sont :

a) la réaction d'éthynylation qui nécessite la préparation intermédiaire d'un composé polyacétylénique approprié ;

b) le doublement de composés acétyléniques vrais.

L'obtention par ce type de méthode de composés dissymétriques à partir de deux acétyléniques distincts conduit naturellement à un mélange de trois composés généralement difficiles à séparer.

La réaction que nous avons mise au point s'est révélée très générale. Elle est facilement réalisable et permet la préparation de composés dissymétriques polyacétyléniques avec de bons rendements, sans nécessiter de purifications laborieuses.

Nous nous sommes attaché à l'étude des principaux facteurs de cette réaction : nature des corps mis en œuvre, proportions de sels cuivreux, agent basique, température...

Comme cette méthode nécessite l'emploi de bromo-1 acétyléniques, nous avons été conduit à en effectuer la préparation par action de l'hypobromite de sodium par la méthode de Strauss et Kollek et à en décrire un certain nombre pour la première fois.

Ce travail est divisé en deux chapitres :

*Chapitre premier* (\*). — Ethynylation des dérivés carbonylés.

*Chapitre II* (\*). — Nouvelle méthode de préparation de composés polyacétyléniques.

## CHAPITRE PREMIER

### Réaction d'éthynylation des composés carbonylés.

1. — *Généralités*. — La réaction d'éthynylation, dont le principe a été signalé pour la première fois à la fin du siècle dernier, a fait l'objet de nombreux travaux <sup>(1)</sup>, <sup>(2)</sup>, <sup>(3)</sup>.

---

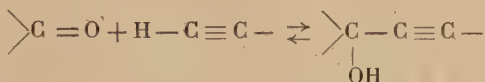
(\*) Dans les tableaux, les abréviations suivantes ont été utilisées : THF pour tétrahydrofuranne, NMP pour N-méthylpyrrolidone et DMFA pour diméthylformamide.

(<sup>1</sup>) A. W. JOHNSON, *The acetylenic alcohols*, Arnold, Londres, 1945.

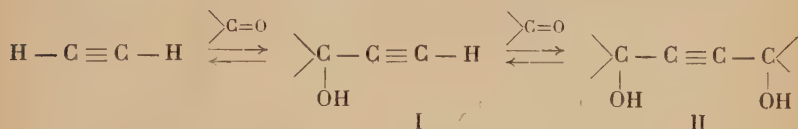
(<sup>2</sup>) A. W. JOHNSON, *Science progress*, 1954, **42**, 469.

(<sup>3</sup>) R. A. RAPHAEL, *Acetylenic compounds in Organic synthesis*, Butterworths, London, 1955.

Elle consiste à condenser en présence d'un agent convenable, un composé acétylénique vrai sur un dérivé carbonylé; il en résulte un « ol » acétylénique :



Avec l'acétylène cette réaction peut évidemment fournir soit un alcool I, soit un glycol II :



Le glycol II peut être obtenu soit directement (condensation en un temps), soit par réaction de l'alcool intermédiaire, I sur un dérivé carbonylé (condensation en deux temps); suivant la nature de ce dernier, le glycol obtenu peut être symétrique ou dissymétrique.

La réversibilité de ce type de réaction a été constatée par quelques auteurs <sup>(1)</sup>, <sup>(4)</sup> mais peu étudiée en elle-même <sup>(5)</sup>, <sup>(6)</sup>.

Par contre la décomposition des alcools et des glycols par chauffage en présence de substances alcalines a fait l'objet d'un nombre plus important de travaux <sup>(1)</sup>, <sup>(7)</sup>, <sup>(8)</sup>.

Aucune étude systématique groupant ces différents phénomènes ne semble avoir été effectuée, aussi nous a-t-il paru intéressant d'entreprendre un tel travail en vue des applications pratiques auxquelles il pourrait conduire.

**SYSTÈME RÉACTIONNEL.** — Pour pouvoir étudier utilement les phénomènes en relation avec la réaction d'éthynylation, il est nécessaire d'examiner l'ensemble du système réactionnel; c'est-à-dire la somme de tous les équilibres possibles entre les corps mis en œuvre et ceux qui se forment par condensation ou décomposition.

Le schéma p. 824 montre clairement les différents constituants du système et les réactions réversibles qui les relient dans le cas le plus général.

La double flèche A correspond à l'équilibre entre le glycol dissymé-

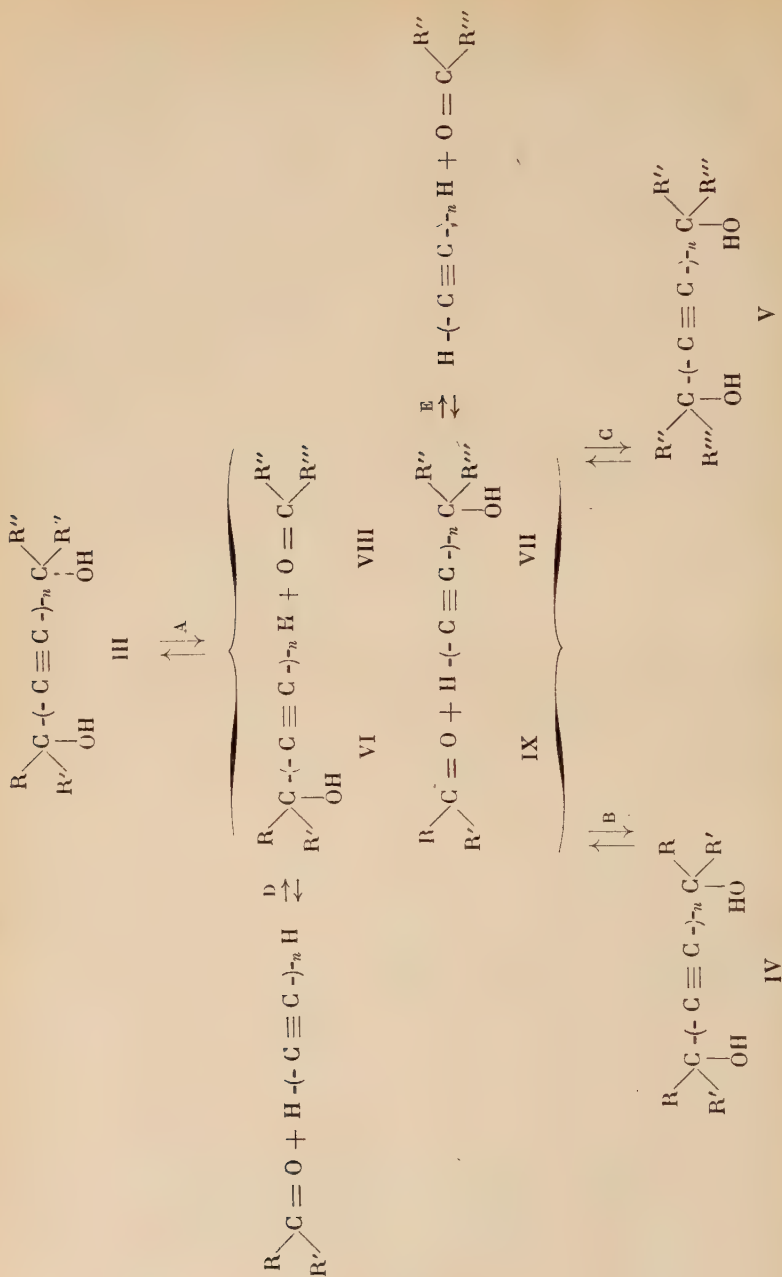
<sup>(4)</sup> V. I. NIKITIN et S. D. SAVRANSKAYA, *J. Gen. Chem. U.R.S.S.*, 1953, **23**, 1146.

<sup>(5)</sup> A. J. ZAKHAROVA, *J. Gen. Chem. U.R.S.S.*, 1941, **11**, 939.

<sup>(6)</sup> W. CHODKIEWICZ, P. CADIOT et A. WILLEMART, *C. R.*, 1955, **240**, 1554 et 1903, 241, 212.

<sup>(7)</sup> A. F. THOMPSON et Ch. MARGNETTI, *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 573.

<sup>(8)</sup> R. MAUGE, C. MALEN et J.-R. BOISSIER, *Bull. Soc. chim.*, 1956, 425.



trique III et ses quatre produits de dissociation : deux alcools VI et VII, deux cétones VIII et IX.

Les doubles flèches B et C montrent l'équilibre existant entre les fragments de dissociation du glycol III et les deux glycols symétriques IV et V formés par recombinaison de ces fragments dans un ordre inverse de celui de leur coupure.

Les doubles flèches D et E correspondent à la dissociation des alcools VI et VII en deux cétones et le même carbure acétylénique.

Pour constituer le système réactionnel, nous pouvons prendre au départ l'un des groupes précédents (glycol III, glycols IV et V, alcool VI et cétone VIII, etc.). Tous ces systèmes, potentiellement équivalents, dépendent des facteurs suivants : agent de condensation ou de décomposition (nature et proportion), réactifs mis en œuvre (nature et proportion), solvant, température et temps.

Par la variation de ces facteurs, il est possible de faire évoluer le système dans un sens déterminé. Au cours de cette étude, nous examinerons plus spécialement :

- des condensations permettant la préparation d'alcools, de glycols ;
- des décompositions fournissant des alcools à partir de glycols, des carbures à partir d'alcools ;
- des échanges résultant de la combinaison des réactions précédentes.

Après l'étude de ces facteurs, nous examinerons les applications pratiques qu'il est possible d'en tirer.

**II. — Etude des facteurs.** — 1) AGENT DE CONDENSATION OU DE DÉCOMPOSITION. — Suivant la nature et la quantité de cet agent, le système peut évoluer dans le sens d'une condensation ou d'une décomposition. Les principaux agents de condensation proposés <sup>(1)</sup> sont des amidures alcalins et alcalino-terreux <sup>(9)</sup>, <sup>(10)</sup>, <sup>(13)</sup>, la potasse <sup>(11)</sup>, <sup>(12)</sup>, <sup>(18)</sup>, des alcoolates alcalins <sup>(13)</sup>, <sup>(14)</sup>, des acétylures de métaux lourds <sup>(15)</sup>, <sup>(16)</sup>, des composés organomagnésiens <sup>(17)</sup>.

<sup>(9)</sup> T. H. VAUGHN, R. R. VOGT et J. A. NIEUWLAND, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 2120.

<sup>(10)</sup> W. OROSHNIK et A. D. MEBANE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 4071.

<sup>(11)</sup> A. FAWORSKY et M. SKOSAREWSKY, *Bull. Soc. chim.*, 1901, **26**, 284.

<sup>(12)</sup> G. VAVON, R. DULOUE et N. LOZACH, *Manipulations de chimie organique*, p. 56, Masson, 1946.

<sup>(13)</sup> K. CAMPBELL, B. CAMPBELL et L. EBY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 2882.

<sup>(14)</sup> C. S. MARVEL et coll., *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 972 ; 1937, **59**, 2669 ; 1939, **61**, 2003 et 1940, **62**, 2659.

<sup>(15)</sup> I. G. FARBER, B. P. 508 062, 1939.

<sup>(16)</sup> M. GOUGE, *Ann. Chim.*, 1951, **6**, 648.

<sup>(17)</sup> IOTSITCH, *J. Russ. P. C. Soc.*, 1902, **34**, 100 et 1906, **38**, 1040.

<sup>(18)</sup> J. COLONGE et G. CLERC, *Bull. Soc. chim.*, 1954, **21**, 1454.



Les principaux agents de décomposition cités <sup>(1)</sup> sont des oxydes ou des hydroxydes alcalins <sup>(7)</sup> ou alcalino-terreux, des carbonates alcalins, l'éthylate de sodium <sup>(8)</sup>, le carbure de calcium.

Nous examinerons l'utilisation : des amidures (lithium, sodium, potassium, baryum) ; des hydroxydes (lithine, soude, potasse, baryte) ; des alcoolates (*t*-butylate de potassium, éthylate de potassium) ; des phénates (potassium) ; des carbonates (sodium, potassium, cæsium). Certains d'entre eux (lithine, baryte, phénates et carbonates) ne peuvent servir que pour les décompositions à chaud. De tous les agents, la potasse sèche <sup>(12)</sup> s'est avérée le plus commode à manipuler ; son étude sera donc la plus développée.

A) *Salification*. — Les substances, qui portent des fonctions alcools et des hydrogènes acétyléniques vrais, peuvent réagir avec les agents alcalins pour fournir les alcoolates ou les acétylures correspondants qui sont les intermédiaires des transformations du système. Il nous a donc paru intéressant d'examiner les salifications correspondantes.

a) *Salification des groupes hydroxyles*. — Quand un « ol » acétylénique X est traité par la potasse anhydre dans un solvant anhydre

TABLEAU I

*Salification des « ols » acétyléniques par la potasse.*

Composé	Moles KOH par mole pour assurer la salification	Composé	Moles KOH par mole pour assurer la salification
Propargylol . . . . .	4-5	Butyne-2 diol-1,4 . . .	2,2
Butyne-1 ol-3 . . . . .	4	Diméthyl-2,5 hexyne-3 diol 2,5 . . . . .	2,4
Méthyl-3 butyne-1 ol-3 .	4	Tétraphényl-1,1,4,4 bu- tyne-2 diol-1,4 . . .	2,2
Diphényl-1,1 propyne-2 ol-1 . . . . .	4	Diphényl-1,1 pentyne-2 diol-1,5 . . . . .	1,8 (*)
Triphényl-1,1,3 propyne-2 ol-1 . . . . .	4	Tétraphényl-1,1,5,5 pen- tyne-2 diol-1,5 . . .	1,8 (*)
Ethoxy-1 diphényl-4,4 butyne-2 ol-4 . . . . .	4	Diphényl-1,1 hexyne-2 diol-1,6 . . . . .	2,3 (*)
Butyne-3 ol-1 . . . . .	4	Diphényl-1,1 butyne-2 ol-1 ol-1 . . . . .	2,3 (**)
Diphényl-1,1 butyne-3 ol-1 . . . . .	4		
Pentyne-4 ol-1 . . . . .	8		

(\*) Salification partielle de l'hydroxyle en  $\beta$  ou  $\gamma$  ; les chiffres du tableau correspondent vraisemblablement à l'hydroxyle  $\alpha$  (voir fig. 1).

(\*\*) Une mole de KOH est nécessaire pour salifier la fonction acide.

(éther, tétrahydrofurane) il se forme l'alcoolate de potassium XI<sup>(19)</sup>, <sup>(20)</sup> suivant l'équation réversible :

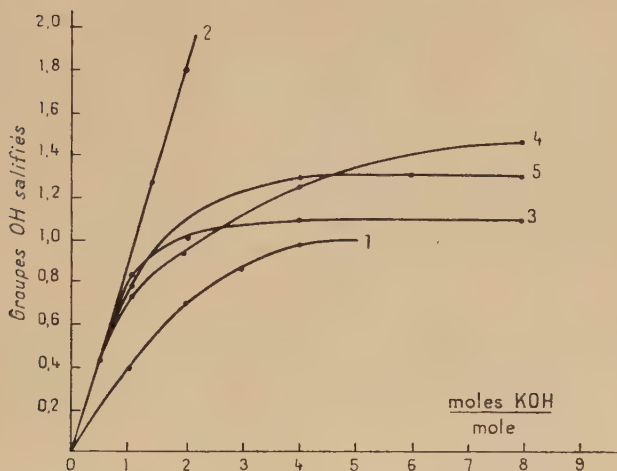
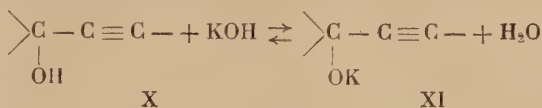


Fig. 1. — Salification par la potasse.

1. Courbe du triphényl-1,1,3 propyne-2 ol-1.
2. » tétraphényl-1,1,4,4 butyne-2 diol-1,4.
3. » diphényl-1,1 pentyne-2 diol-1,5.
4. » diphényl-1,1 hexyne-2 diol-1,6.
5. » tétraphényl-1,1,5,5 pentyne-2 diol-1,5.

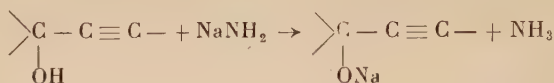
Les alcoolates de potassium sont généralement solubles dans les solvants réactionnels habituels ; la mesure de l'alcalinité passée en solution permettra donc l'étude de la salification des alcools. Les glycolates de potassium y étant presque insolubles, la salification des glycols sera suivie en déterminant la diminution de leur concentration.

Le tableau I résume l'ensemble des déterminations que nous avons effectuées ; l'allure des courbes correspondantes est représentée (fig. 1). Ces réactions sont très rapides, une agitation d'une minute s'est toujours révélée suffisante.

<sup>(19)</sup> F. MOULIN, *Helv. Chim. Acta*, 1951, 34, 2416.

<sup>(20)</sup> P. CABIOT, *Ann. Chim.*, 1956, 4, 214.

Les amidures alcalins salifient quantitativement les alcools et les glycols, la réaction n'étant pas réversible dans ce cas :



Une étude analogue n'a pu être effectuée avec les « ols » diacétyléniques, en raison de leur trop rapide décomposition par la potasse.

b) *Salification des hydrogènes acétyléniques.* — La plupart des mécanismes donnés pour la réaction d'éthynylation admettent la formation intermédiaire d'un acétylure métallique <sup>(1)</sup>, <sup>(18)</sup>, <sup>(21)</sup>. Avec la potasse nous n'avons jamais pu constater un tel fait; la formation de cet acétylure est nulle ou inférieure aux erreurs des déterminations expérimentales.

Au contraire, en présence d'amidures (sodium ou potassium) en léger excès, la salification de l'hydrogène acétylénique est totale. Nous l'avons vérifié avec le phénylacétylène et le diphenyl-1-1 propyne-2 ol-1.

B) *Comparaison des agents de condensation.* — Les amidures se classent parmi les meilleurs, leur efficacité croissant avec le numéro atomique du métal alcalin ou alcalino-terreux utilisé. La potasse est un bon agent de condensation (comparable à l'amidure de sodium), alors

TABLEAU II

*Ethynylation de la benzophénone dans le tétrahydrofuranne.  
Comparaison des agents de condensation.*

Composé acétylénique	Agent de condensation	t minutes (*)	Rdt p. 100
Diphenyl-1-1 propyne-2 ol-1	Ba(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	15	92
»	KNH <sub>2</sub>	5	50
»	NaNH <sub>2</sub>	30	40
»	LiNH <sub>2</sub>	30	12
»	KOH	25	50
Phénylacétylène	Ba(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1/2	62
»	KNH <sub>2</sub>	1/2	50
»	NaNH <sub>2</sub>	1/2	60
»	LiNH <sub>2</sub>	1/2	46
»	KOH	2 1/2	50

(\*) A température ambiante.

<sup>(21)</sup> I. M. GVERDTSITELI et Sh. G. MIKADZE, *Doklady Akad. Nauk U.R.S.S.*, 1953, 89, 861.

que la soude et la lithine se montrent inutilisables dans ce but <sup>(18)</sup>, <sup>(19)</sup>, <sup>(20)</sup>. La potasse commerciale qui renferme 16 à 17 p. 100 d'eau <sup>(19)</sup> ne conduit qu'à des condensations partielles, il est nécessaire de la déshydrater par fusion <sup>(12)</sup>; la teneur en eau devient ainsi environ 6 p. 100 <sup>(19)</sup>.

Le tableau II illustre la comparaison de la potasse et des amidures dans deux cas particuliers.

Les amidures peuvent être utilisés en quantité stœchiométrique : 1 mole d'amidure par hydroxyle déjà présent ou à former par le jeu des réactions.

La potasse par contre doit être employée en grand excès pour atteindre le meilleur rendement. Cette nécessité pourrait s'expliquer par la formation d'eau qui résulte de la salification des hydroxyles apparus dans l'éthynylation ; cette eau hydrate la potasse et diminue son pouvoir de condensation d'où la nécessité d'un excès de ce réactif.

Nous en avons déterminé la quantité à utiliser dans un certain nombre d'exemples variés ; les résultats sont groupés dans le tableau III ;

TABLEAU III

*Quantité minimum de potasse comme agent de condensation.  
Éthynylation de la benzophénone.*

N°	Acétylénique	Moles KOH/mole
1	Acétylène. . . . .	3-4 <sup>(20)</sup>
2	Phénylacétylène. . . . .	4
3	Ethoxy-1 propyne-2. . . . .	4
4	N.diméthylamino-1 propyne-2. . . . .	4
5	Acide propiolique . . . . .	5 <sup>(22)</sup>
6	Propiolate de potassium . . . . .	1,5
7	Propargylol . . . . .	7-8
8	Butyne-1 ol-3 . . . . .	7-8
9	Méthyl-3 butyne-1 ol-3. . . . .	7-8
10	Diphényl-1,1 propyne-2 ol-1 . . . . .	7-8
11	Butyne-3 ol-1 . . . . .	4
12	Pentyne-4 ol-1 . . . . .	4
13	Diphényl-1,1 butyne-3 ol-1. . . . .	8-10

la figure 2 donne les courbes de rendements en fonction de la quantité relative de potasse dans deux cas particuliers.

La formation d'un alcool  $\alpha$ -acétylénique (vrai ou substitué) nécessite environ 4 moles de potasse par mole (ex. 1 à 4), alors qu'il en faut 7 à 8 dans le cas d'un glycol  $\alpha\alpha'$  (ex. 7 à 10).

<sup>(22)</sup> N. ROBERT et P. CADIOT, *Bull. Soc. chim.*, 1956, 1579.

Les hydroxyles en position  $\beta$  ne consomment généralement pas de potasse supplémentaire (ex. 11 et 12) sauf lorsqu'ils sont portés par un carbone substitué par des phényles (ex. 13).

Les quantités de potasse nécessaire pour salifier un alcool  $\alpha$ -acétylénique ou pour assurer sa formation sont identiques (4 moles/mole), il paraît en résulter que la potasse est capable de condenser dans la mesure où elle peut salifier le produit formé.

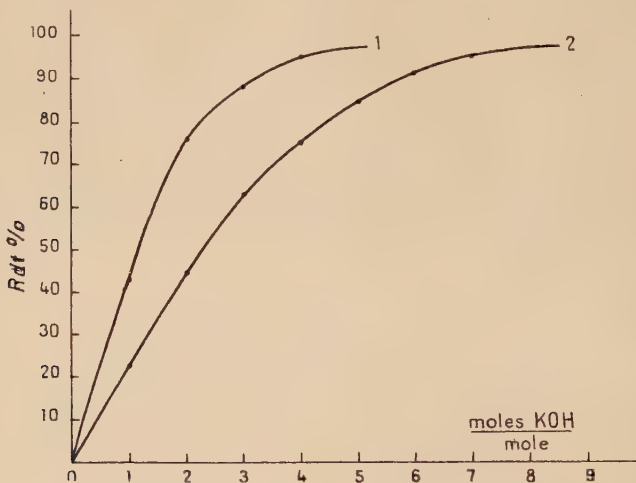


Fig. 2. — Ethynylation = rendements en fonction de la quantité relative de potasse.

1. Triphényl-1,1,3 propyne-2 ol-1.
2. Tétraphényl-1,1,4,4 butyne-2 diol-1,4.

TABLEAU IV

*Ethynylation de la benzophénone par le diphényl-1,1 propyne-2 ol-1 en présence des alcoolates de potassium.*

Alcool	Solvant		Atomes potassium par mole	Rdt p. 100 glycol
	Nature	Quantité L/mole		
1. <i>t</i> -butanol	<i>t</i> -butanol	4	4	33
2. »	»	2	2	33
3. »	Tétrahydrofuranne	2	2	94
4. Ethanol	»	2	2	67



Les alcoolates de potassium conduisent à des résultats variables avec la nature et l'excès de l'alcool dont ils dérivent. Les différences de rendement dans le tableau IV s'expliquent dans les deux premiers exemples par la présence d'un excès de *t*-butanol capable de se salifier aux dépens de l'alcool acétylénique et dans le quatrième, par l'acidité plus forte de l'éthanol. Il en résulte que le *t*-butylate de potassium, utilisé sans excès d'alcool tertioibutylique est un excellent agent de condensation.

C) *Comparaison des agents de décomposition.* — Le rendement, lors de la préparation d'un alcool ou d'un glycol  $\alpha$ -acétylénique, dépend de la proportion d'agent de condensation utilisé (fig. 2). La réaction d'éthynylation étant réversible, si des « ols »  $\alpha$ -acétyléniques en solution sont mis en présence d'un défaut d'agent de condensation, leur décomposition doit s'ensuivre. Elle s'arrête à un état d'équilibre dans lequel les « ols » ne subsistent que dans la proportion où ils peuvent être salifiés par la quantité d'agent de condensation mise en œuvre.

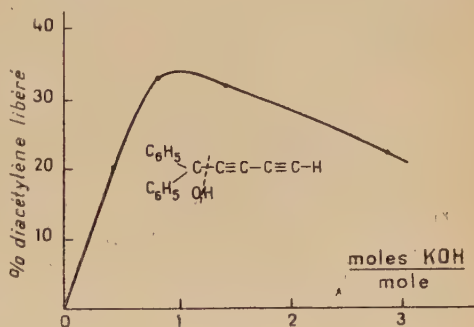


Fig. 3.

Il en résulte une méthode simple de décomposition des « ols » acétyléniques.

Ces décompositions sont beaucoup plus lentes que les condensations correspondantes :

pour le diphenyl-1-1 propyne-2 ol-1 : 3 jours vers 20°;

pour le diphenyl-1-1 pentadiyne-2-4 ol-1 : quelques minutes vers 20°.

La décomposition d'un glycol fournit d'abord l'alcool acétylénique vrai, puis l'acétylène ou le polyacétylène : le tétraphényl-1-1-6-6 hexadiyne-2-4 diol-1-6 (tétrahydrofuranne 10 litres/mole, potasse 0,1 mole/mole) fournit après 5 minutes à température ambiante 40 p. 100 de diphenyl-1-1 pentadiyne-2-4 ol-1, qui continue ensuite à se décomposer jusqu'au diacétylène.

La présence d'un solvant hydroxylé permet souvent de limiter la décomposition au stade alcool : en utilisant dans l'exemple précédent le mélange tétrahydrofuranne-*t*-butanol 1 : 1 (4 litres/mole) et le *t*-butylate de potassium (1 mole/mole), le rendement en alcool atteint 70 p. 100 après 2 heures vers 20°, ou en 1 minute à l'ébullition.

Le taux de formation du diacétylène par décomposition du diphé-

nyl-1-1 pentadiyne-2-4 ol-1 dépend de la quantité de potasse utilisée (tétrahydrofuranne 2 litres/mole, temps 1 minute); le maximum étant atteint pour un rapport moléculaire unité (fig. 3). Cette décomposition est encore stoppée par addition de petites quantités de méthanol.

Nous avons comparé l'emploi d'un certain nombre de substances basiques, en petites quantités dans la décomposition par chauffage à sec, en nous plaçant dans des conditions où les produits formés s'éliminaient au fur et à mesure de leur formation (distillation sous vide). Leur efficacité a été caractérisée par la température minima de décomposition qu'ils permettent; les résultats sont groupés dans le tableau V. Les agents fortement basiques (soude, potasse) sont les plus actifs pour la décomposition des alcools. Dans le cas des glycols, plus acides, la basicité a moins d'importance, l'efficacité varie avec le numéro atomique du métal alcalin utilisé (cas du carbonate de césium).

TABLEAU V

*Températures minima de décomposition par chauffage à sec.  
Efficacité comparée des agents alcalins.*

Agent		T°	Agent		T°
Nature	g/mole		Nature	g/mole	
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . .	2	rien à 180	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . .	5	rien à 150
Ba(OH) <sub>2</sub> . . .	2	rien à 180	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . .	5	135-140
LiOH . . .	9,4	130	LiOH . . .	1	125
Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . .	1	120	KOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> . . .	1	110
KOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> . . .	2	110	NaOH . . .	1	100-105
KaOH . . .	0,7	90	KOH . . .	1	100-105
NOH . . .	1	85	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . .	1	100

*Partie gauche* : Décomposition du méthyl-2 heptadiyne-3,5 ol-2 en pentadiyne-1,3 et acétone.  
*Partie droite* : Décomposition du diméthyl-2,7 octadiyne-3,5 diol-2,7 en méthyl-2 hexadiyne-3,5 ol-2 et acétone.

2) RÉACTIFS. — Nous considérerons comme réactifs aussi bien les composés acétyléniques et les dérivés carbonylés que leurs produits de condensation (alcools, glycols, ...) c'est-à-dire les différents constituants du système représenté page 824.

A) *Réactivités à la condensation.* — La réactivité totale est la résultante des réactivités du composé acétylénique et du composé carbonylé mis en œuvre.

Nous avons comparé entre elles un certain nombre de cétones, en

mesurant dans des conditions identiques leur temps de demi-condensation avec le phénylacétylène. Une mesure semblable a été faite pour les composés acétyléniques en leur opposant la benzophénone. Dans les deux cas, les mesures ont été conduites de la manière suivante :  $10^{-3}$  mole de l'acétylénique,  $10^{-3}$  mole de la cétone, 2 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofurane et 0,3 g de potasse anhydre sont agités à 20° pendant des temps variables. Après hydrolyse et neutralisation du milieu réaction-

TABLEAU VI

*Temps de demi-condensation avec le phénylacétylène.  
Réactivité des cétones.*

Nom	Secondes	Nom	Secondes
Acétone . . . . .	18	p.chlorobenzophénone . . .	87
Méthyléthylcétone . . . .	20	m.méthoxybenzophénone . .	90
Cyclohexanone . . . . .	21	Benzophénone . . . . .	150
m.nitrobenzophénone . . .	30	p.fluorobenzophénone . . .	170
p.p'.dibromobenzophénone .	41	Fluorénone . . . . .	180
m.aminobenzophénone . . .	45	p.tolylphénylcétone . . . .	180
β.naphtylphénylcétone . . .	48	Chalcone . . . . .	180
p.nitrobenzophénone . . . .	60	o.chlorobenzophénone . . .	240
p.bromobenzophénone . . . .	60	p.méthoxybenzophénone . .	300
Dipropylcétone . . . . .	60	p.p'.diméthoxybenzophénone .	380
m.bromobenzophénone . . .	65	o.bromobenzophénone . . .	400
Cyclopentanone . . . . .	68	p.aminobenzophénone . . .	530
Cyclohexylphénylcétone . .	75	Cétone de Michler . . . .	1 500

nel l'état d'avancement de la réaction est déterminé par titrage de l'acétylénique restant. Le milieu réactionnel étant hétérogène, difficile à homogénéiser et la réaction exothermique, cette technique ne permet d'atteindre que des ordres de grandeur reproductibles et suffisamment précis. Les règles empiriques qu'il est possible d'en déduire nous ont été fort utiles dans la suite de notre travail en nous permettant de prévoir, par analogie, l'influence des substituants et la facilité des réactions. Les résultats sont classés dans le tableau VI pour les cétones et dans le tableau VII pour les acétyléniques.

*Cétones.* — Ces résultats sont généralement en accord avec un classement analogue utilisant l'action des organomagnésiens <sup>(23)</sup>, <sup>(24)</sup>, qui donne cependant une dispersion beaucoup moins importante des réactivités. Voir aussi <sup>(25)</sup> pour les cyclanones.

<sup>(23)</sup> R. N. LEWIS et J. R. WRIGHT, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 1257.

<sup>(24)</sup> H. HIBBERT, *J. Chem. Soc.*, 1912, **401**, 341.

<sup>(25)</sup> H. C. BROWN, *Bull. Soc. chim.*, 1956, 980.

Nous n'avons malheureusement pas pu étudier le cas des acétophénones substituées, ni celui des aldéhydes; les premières donnant des condensations trop limitées, les seconds se polymérisant beaucoup en présence de potasse.

*Acétyléniques.* — Ces composés présentent un éventail de réactivité extrêmement ouvert.

TABLEAU VII

*Temps de demi-condensation avec la benzophénone.  
Réactivité des composés acétyléniques.*

Nom	Secondes	Nom	Secondes
Méthyl-1,2-diacétylène . . . .	3	Méthyl-3 butyne-1 ol-3 . . .	150
p-nitrophénylacétylène . . . .	6	Diphényl-1,1 butyne-3 ol-1 . .	150
Pentène-2 yne-4 ol-1 . . . .	12	Méthyl-3 pentyne-1 ol-3 . . .	220
Butyne-3 ol-1 . . . . .	16	Pentyne-1 . . . . .	360
Ethoxy-1 propyne-2 . . . . .	20	Pentyl-3 octyne-1 ol-3 . . .	450
N.N.diméthylamino-1 propyne-2 . . . . .	30	Hexyne-1 . . . . .	500
Méthyl-2 butène-1 yne-3 . . .	44	Undécyne-10 N.N.diéthylamide-1 . . . . .	1 200
Butyne-1 ol-3 . . . . .	60	Phényl-1 p.bromophényl-1 propyne-2 ol-1 . . . . .	1 400
α-tétrahydropyranyloxy-1 propyne-2 . . . . .	64	Diphényl-1,1 propyne-2 ol-1 . .	1 500
Pentyne-4 ol-1 . . . . .	70	Phényl-1 p.méthoxyphényl-1 propyne-2 ol-1 . . . . .	1 500
Hexyne-1 ol-3 . . . . .	80	Phényl-1 cyclohexyl-1 propyne-2 ol-1 . . . . .	2 100
Acétylène . . . . .	120		
Ethynylcyclohexanol . . . . .	120		
Phénylacétylène . . . . .	150		

Pour compléter les résultats du tableau VII, nous indiquons ci-dessous les temps de condensation totale (5 à 6 fois plus longs que ceux de demi-condensation) pour quelques autres acétyléniques :

Diacétylène : quelques minutes vers — 30°.

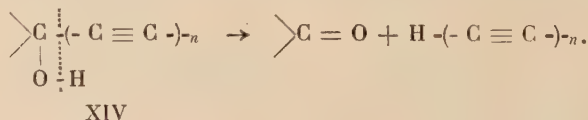
Alcools α diacétyléniques aliphatiques : quelques secondes vers 20°.

Alcools α diacétyléniques aromatiques : quelques minutes vers 20°.

Propargylol : 1 heure vers 50°.

Propiolamide : 20 heures vers 20°.

B) *Réactivités à la décomposition.* — Cette décomposition coupe une liaison carbone-carbone d'un « ol » acétylénique XIV en régénérant un composé acétylénique et un dérivé carbonyle :



L'étude de ce que nous avons appelé les « phénomènes de permutation » <sup>(6)</sup> explicités clairement par le schéma de la page 824 nous a permis de constater et d'étudier de telles coupures qui peuvent se produire aussi bien sur un alcool que sur un glycol.

Ce travail nous a conduit aux conclusions suivantes : les « ols » tertiaires aliphatiques ou aromatiques et ceux à structure secondaire aromatique se coupent facilement et par conséquent sont les seuls à être caractérisés par une réversibilité mesurable dans les conditions réactionnelles habituelles. Les « ols » à structure secondaire aliphatique et primaire ne conduisent généralement dans ces conditions à aucune coupure décelable : la réversibilité n'a pu être mise en évidence.

La structure d'une des extrémités influe sur la facilité de réversibilité de l'autre. Le cas des ols  $\alpha$  acétyléniques substitués par les radicaux anisyles est particulièrement net <sup>(26)</sup>.

Ces phénomènes se produisent incomparablement plus aisément en série diacétylénique qu'en série mono.

Les « phénomènes de permutation » résultent de la superposition de réactions de condensation et de décomposition, mais leur importance ne dépend pratiquement que de la facilité des décompositions. Ils nous ont fourni un moyen d'étude qualitatif et là se borne leur intérêt ; en synthèse on s'efforcera au contraire de les limiter au minimum.

a) *Décompositions en solution.* — Elles n'ont pu être étudiées qu'avec des produits dont les structures présentent une facile réversibi-

TABLEAU VIII

*Temps de demi-décomposition des diaryl-1-1 phényl-3 propyne-2 ol-1.*

Cétone formée	Temps minutes
<i>p.</i> bromobenzophénone . . . . .	415
Benzophénone . . . . .	105
<i>p. p'.</i> diméthoxybenzophénone . . . . .	30
Cétone de Michler . . . . .	5,5

lité, c'est-à-dire des « ols » tertiaires acétyléniques. De bons résultats ont été obtenus avec les alcools substitués diarylés, dans les autres cas, la décomposition s'arrête rapidement à froid. Nous avons pu estimer l'influence de la structure des radicaux sur la facilité de coupure de

(26) N. ROBERT, W. CHODKIEWICZ et P. CADIOT, *Bull. Soc. chim.*, 1956, 1575.



quelques diaryl-1-1 phényl-3 propyne-2 ol-1. Nous avons opéré en traitant par un défaut de potasse (0.5 mole/mole) une solution environ normale de l'« ol » acétylénique dans le diméthylacétamide ; le phénylacétylène libéré étant titré en fonction du temps. Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau VIII.

La décomposition progresse avec une vitesse constante et dépend de la quantité de potasse utilisée (voir aussi fig. 3).

Les influences des substituants des groupements aryles se placent dans l'ordre inverse de celles qui ont été déterminées pour la condensation.

La décomposition du méthyl-2 phényl-4 butyne-3 ol-2 s'effectue au départ avec une vitesse sensiblement identique à celle du triphényl-1-1-3 propyne-2 ol-3, mais s'arrête vers 15 à 16 p. 100 de sa transformation.

Nous avons mis à profit la labilité des structures dérivant de la cétone de Michler pour proposer un procédé commode de préparation de composés polyacétyléniques vrais par décomposition des di(*p*.diméthylamino-phényl)-1,1 polyne-2.4 ... ol-1.

Ce procédé nous a déjà permis de préparer le phényldiacétylène et le méthyltriacétylène purs avec des rendements respectifs de 93 et 45 p. 100 la cétone de Michler pouvant être récupérée quantitativement. Les colorations intenses que présentent les « ols » de ce type sous l'influence des acides et même du gaz carbonique, constituent un inconvénient du procédé.

b) *Décompositions à chaud.* — Elles sont plus générales que les précédentes et sont facilement mises en œuvre par chauffage à sec en présence de faibles quantités de composés alcalins. Les produits de décomposition doivent être éliminés par distillation, généralement sous pression réduite (<sup>1</sup>), (<sup>7</sup>), (<sup>8</sup>).

Nous avons appliqué ce type de décomposition aux « ols » mono et diacétyléniques possédant les différentes structures possibles, en cherchant à déterminer la température la plus basse à laquelle se produit la coupure pour un agent déterminé. Cette température doit alors traduire la facilité de la décomposition. Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau IX et conduisent aux mêmes conclusions que l'étude des « phénomènes de permutation » (voir p. 824 et 835).

Les composés diacétyléniques sont plus faciles à décomposer que les monoacétyléniques ; la différence de température étant avec le carbonate de cæsium, de l'ordre de 35° à 40° (ex. 2 et 3, 6 et 9).

Pour les glycols, le classement par facilité croissante de coupure se présente dans l'ordre : biprimaire (ex. 1), biseconde (ex. 4), bitertiaire (ex. 6). Dans le cas d'un glycol dissymétrique la coupure peut porter sur chacune de ses extrémités et la structure de l'une d'elles influe sur la facilité de coupure de l'autre (ex. 5 et 9).

Il se forme parfois le mélange de deux alcools. La décomposition d'un

alcool ne paraît pas plus difficile que celle d'un glycol (ex. 10, 11 et 12, 6 et 13). Toutefois, lors de la décomposition d'un glycol, l'alcool peut être obtenu avec un bon rendement. Il faut sans doute chercher la cause de cette sélectivité dans le fait que le groupe hydroxyle des alcools est moins acide que celui des glycols et aussi que l'alcool est plus volatil.

TABLEAU IX

*Températures comparées de décomposition  
des « ols » acétyléniques.*

N°	— R	— R'	— R''	n	Agent alcalin	Température °C
1	— C(OH)H <sub>2</sub>	— H	— H	1	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	> 225
2	»	— C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	— C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1	»	185-190
3	»	»	»	2	»	150
4	— C(OH)HCH <sub>3</sub>	— H	— CH <sub>3</sub>	1	»	210-215
5	»	— CH <sub>3</sub>	»	2	»	120-125
6	— C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	»	»	1	»	135
7	»	»	»	1	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	170
8	— C(OH)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	— C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	— C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1	»	170
9	— C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	— CH <sub>3</sub>	— CH <sub>3</sub>	2	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	100
10	»	»	»	2	KOH	100-105
11	— CH <sub>3</sub>	»	»	2	»	90
12	— C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	»	»	2	»	90
13	— H	— C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	— C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	140

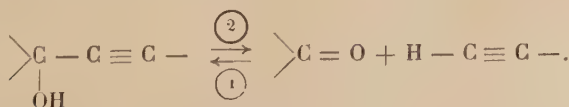
  

$$R - (C \equiv C)_n - \underset{\text{HO}}{\underset{|}{C}} \begin{matrix} \nearrow R' \\ \searrow R' \end{matrix} \xrightarrow[\text{chauffage}]{\text{agent alcalin}} R - (C \equiv C)_n - H + O = C \begin{matrix} \nearrow R' \\ \searrow R' \end{matrix}$$

Ce résultat est valable aussi bien en série aliphatique qu'en série aromatique, alors qu'il était généralement admis <sup>(1)</sup> que la décomposition des glycols aromatiques allait directement jusqu'à l'acétylène. Nous avons pu ainsi obtenir le diphenyl-1-1 propyne-2 ol-1 (ex. 8) avec un rendement de 90 p. 100.

La facilité de décomposition est du même ordre pour les structures tertiaires aliphatiques et aromatiques (ex. 7 et 8).

### C) Déplacements d'équilibre :



Un état d'équilibre tel que le précédent est dans la majorité des cas impossible à déceler directement, le produit de condensation (sens  $\textcircled{1}$ ) constituant la quasi-totalité du système.

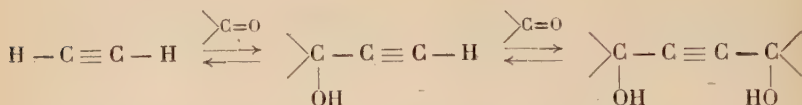
Toutefois dans les exemples suivants, nous avons pu le mettre nettement en évidence :

Nom	Moles p. 100 à l'équilibre
Di <i>p</i> .méthoxyphényl-1-1 phényl-3 propyne-2 ol-1 . . . . .	96
Di <i>p</i> .diméthylaminophényl-1-1 phényl-3 propyne-2 ol-1 . . . . .	88
Diphényl-1-1 butyne-2 ol-1 amide-4 . . . . .	75 (22)
Diphényl-1-1 butyne-2 ol-1 oïque-4 . . . . .	70 (22)

Les composés précédents auxquels correspondent de faibles temps de demi-décomposition, dérivent de cétones ou d'acétyléniques donnant des temps élevés de demi-condensation.

Ces résultats permettent de prévoir que certaines éthynylation ne peuvent fournir que des résultats médiocres ou sont vouées à l'échec : c'est par exemple le cas de la condensation de l'acide propiolique avec la *p.p'*.diméthoxybenzophénone et *a fortiori* avec la cétone de Michler (tableaux VI et VIII).

L'éthynylation par l'acétylène pouvant fournir un alcool et un glycol, en équilibre :



les proportions de ces deux composés dépendront en particulier de la concentration en acétylène ; une forte concentration doit favoriser la formation de l'alcool. C'est ainsi que l'acétylène en solution saturée dans un très bon solvant (N.méthylpyrrolidone) en présence de potasse donne avec l'acétone : du méthylbutynol avec un rendement quasi quantitatif même à température ambiante en quelques secondes ; avec le diméthyl-2-5 hexyne-3 diol-2-5 dans les mêmes conditions : du méthylbutynol avec un rendement de 67 p. 100 après 1/2 heure et 97 p. 100 après 1 heure. De telles transformations de glycols acétyléniques en alcools correspondants par action de l'acétylène ne semblent pas encore avoir été admises.

Une augmentation de la pression partielle d'acétylène a un effet analogue et a déjà été utilisée en synthèse <sup>(27)</sup>. Nous prendrons comme

<sup>(27)</sup> I. N. NAZAROV, I. L. KOTLYAREVSKII et V. F. RYABCHENKO, *Zhur. Obschei. Khim.*, 1953, **23**, 1900.

exemple l'éthynylation de la benzophénone dans l'éther (médiocre solvant de l'acétylène) à température ambiante :

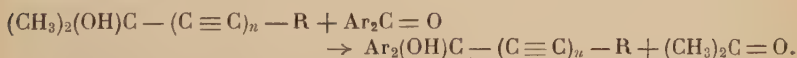
Surpression kg	Temps heures	Rendement p. 100 en	
		alcool	glycol
0	2	26	20
0,5	2	50	13
F	1	70	traces

Une élévation de température provoque l'effet inverse par diminution de concentration de l'acétylène. L'éthynylation précédente effectuée dans le tétrahydrofurane fournit après 10 minutes les résultats suivants :

Température	Rendement p. 100	
	alcool	glycol
20°	95	—
50°	58	20
70°	15	60

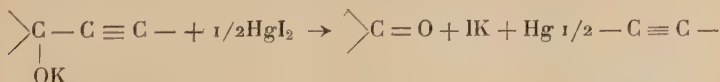
D) *Réactifs divers.* — L'état d'équilibre peut encore être déplacé par l'introduction de réactifs à l'origine étrangers au système tels que : un composé acétylénique (<sup>5</sup>) ; un composé carbonylé ; de l'iodure mercurique. Seuls les deux derniers cas nous ont conduit à des résultats intéressants.

a) *Composé carbonylé.* — Le cas le plus intéressant est relatif au déplacement d'un composé carbonylé par un autre. Dans certains cas, cet échange peut être quantitatif et peut constituer une méthode intéressante de préparation :



C'est ainsi que l'action de cétones aromatiques (benzophénone) sur un glycol diacétylénique bitertiaire aliphatique (diméthyl-2-7 octadiyne-3-5 diol-2-7) conduit avec d'excellents rendements aux glycols tétraarylés correspondants, les produits de départ pouvant être le plus souvent utilisés en proportions stœchiométriques.

b) *Iodure mercurique.* — Lorsqu'un « ol » acétylénique tertiaire est traité (en présence de potasse, dans un solvant anhydre : éther ou tétrahydrofurane) par de l'iodure mercurique, il se forme rapidement le dérivé mercurique correspondant généralement insoluble :



Cette précipitation déplace l'équilibre jusqu'à la disparition totale de

l'« ol » acétylénique. Une quantité théorique de sel mercurique est suffisante. Le dérivé mercurique du phényldiacétylène peut être ainsi obtenu avec un rendement de 80 p. 100 à partir du méthyl-5 phényl-1 hexadiyne-1,3 ol-5 (durée de la réaction : environ 15 minutes à température ambiante). Cette méthode peut présenter de l'intérêt dans la préparation de polyacétyléniques fragiles, leurs dérivés mercuriques étant généralement plus stables. Les acétyléniques peuvent être ensuite régénérés de leur combinaison mercurique par action de l'hydrogène sulfuré ou mieux par l'acétylène (en solution tétrahydrofurannique en présence de potasse).

3) SOLVANT. — A côté de l'éther anhydre, plusieurs solvants ont été recommandés pour la réaction d'éthynylation ; ce sont des étheroxydes (tétrahydrofuranne <sup>(20)</sup>, <sup>(28)</sup>), des acétals (méthylal <sup>(12)</sup>), des amines tertiaires <sup>(29)</sup>, l'ammoniac <sup>(9)</sup>, <sup>(13)</sup>, des amides substitués <sup>(26)</sup>, <sup>(30)</sup>.

Un solvant réactionnel peut être examiné à deux points de vue : ses qualités propres ; son pouvoir dissolvant vis-à-vis des réactifs.

A) *Qualités propres.* — Des résultats groupés dans le tableau X, il apparaît : que le tétrahydrofuranne et la pyridine sont de bons solvants réactionnels ; que certains amides : diméthylformamide, diméthylacétamide, N-méthylpyrrolidone, présentent des qualités exceptionnelles. Tout accroissement de la masse moléculaire de ces amides disubstitués diminue leur intérêt (voir <sup>(26)</sup>, <sup>(30)</sup>). Qualitativement, on constate que l'efficacité des solvants varie dans le même sens que leur constante diélectrique.

B) *Pouvoir dissolvant.* — Les composés carbonylés sont en général solubles dans tous les solvants du tableau X. Certaines cétones aromatiques (*p p'*.dibromo, *p.p'*.diméthoxy, *p*.nitro, *p.p'*.diméthylaminobenzophénones) ne se dissolvent bien que dans le tétrahydrofuranne, la pyridine et surtout les amides disubstitués. Beaucoup de dérivés carbonylés sont peu solubles dans l'ammoniac liquide ; l'emploi simultané d'un bon solvant est alors à conseiller.

Les composés acétyléniques qui ne portent pas de fonctions salifiables sont généralement solubles dans tous les solvants organiques.

Le cas de l'acétylène est intéressant, sa solubilité étant variable comme le montrent les chiffres ci-dessous (20°-760 mm en présence de la vapeur saturante du solvant).

<sup>(28)</sup> P. CADIOT et A. WILLEMART, *Bull. Soc. chim.*, 1951, **18**, 100.

<sup>(29)</sup> Cl<sup>e</sup> ALAIS, FROGES et CAMARGUE, B. F. n° 860 185, 1939.

<sup>(30)</sup> N. ROBERT, W. CHODKIEWICZ et P. CADIOT, *C. R.*, 1956, **242**, 526 ; W. CHODKIEWICZ et P. CADIOT, *C. R.*, 1956, **243**, 280.



Solvant	Solubilité vol/vol
Ether . . . . .	5,5 *
Méthylal . . . . .	11 *
Tétrahydrofuranne . . . . .	18,5 <sup>(32)</sup>
Diméthylacétamide. . . . .	28 <sup>(33)</sup>
Diméthylformamide . . . . .	33-37 <sup>(33)</sup>
N.méthylpyrrolidone . . . . .	38 *

(\*) Ordre de grandeur déterminé au laboratoire.

TABLEAU X

*Condensation du diphényl-1,1 propyne-2 ol-1  
sur la benzophénone en présence de KOH.  
Comparaison de l'efficacité des solvants.*

Solvant	T initiale °C	t minutes	Rdt p. 100	Cte diélectrique
Benzène . . . . .	20	60	14	2,28 <sup>(30)</sup>
Méthylal. . . . .	20	60	32	
Dioxanne. . . . .	20	60	40	2,3 <sup>(31)</sup>
Ether. . . . .	20	60	42	4,34 <sup>(31)</sup>
Tétrahydrofuranne. . . . .	20	60	64	7,55 <sup>(32)</sup>
Pyridine. . . . .	20	60	85	12,5 <sup>(31)</sup>
Diméthyléthylsulfamide . . . . .	20	10	21	
Diméthylméthylsulfamide. . . . .	45	3 (*)	90	
Diméthylpropionamide . . . . .	20	5 (*)	67	
Diméthylformamide . . . . .	20	5 (*)	85	37,6 <sup>(31)</sup>
Diéthylacétamide . . . . .	20	2 (*)	85	
N.acétylmorpholine. . . . .	20	3 (*)	90	
Diméthylacétamide . . . . .	20	2 (*)	95	
N.méthylpyrrolidone . . . . .	20	2 (*)	95	

Potasse 8 moles/mole — solutions normales — température ambiante.  
(\*) Effets thermiques prononcés.

Les amides disubstitués seront utilisés de préférence chaque fois qu'une forte concentration en acétylène sera nécessaire. Dans ces cas l'emploi de solvants volatils, tels que l'éther est à déconseiller, leur forte tension de vapeur diminuant la pression partielle d'acétylène, donc sa solubilité.

<sup>(31)</sup> J. HINE, *Physical organic Chemistry*, McGraw-Hill, 1956.

<sup>(32)</sup> A. WEISS, *Chimie de l'acétylène et de l'éthylène*, B. A. S. F., 1948.

<sup>(33)</sup> J. A. NIEUWLAND et R. R. VOGT, *The Chemistry of Acetylene*, Reinhold, New York, 1945.

L'éthynylation de la benzophénone (potasse, 20°) fournit les résultats suivants ; en accord avec les valeurs des solubilités précédentes :

Solvant	Temps min	Rendement p. 100	
		alcool	glycol
N.méthylpyrrolidone . . . . .	1	95	—
Tétrahydrofuranne . . . . .	10	95	—
Méthylal . . . . .	120	71	5
Ether . . . . .	120	26	13

Certains composés acétyléniques peuvent se salifier dans le milieu réactionnel (alcools, glycols, amides, acides...). Les alcools tertiaires  $\alpha$ -acétyléniques donnent des dérivés potassés solubles dans le tétrahydrofuranne et l'éther (plus d'une mole par litre). Les alcoolates secondaires sont moins solubles (environ une demi-mole par litre). Le propargylate de potassium est presque totalement insoluble ; il en est de même avec le propiolamide et l'acide propiolique. Ces derniers composés sont par contre solubles dans les solvants amidés, dans lesquels ils réagissent alors facilement.

L'importance de la solubilité des dérivés potassés est illustrée par le tableau XI.

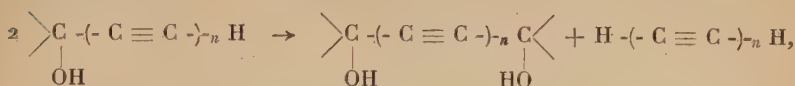
TABLEAU XI

*Ethynylation de la benzophénone en présence de potasse.  
Importance de la solubilité des olates.*

Acétylénique	Solvant	Dérivé potassé solution mole/l	T °	t minutes	Rdt p. 100
Propargylol <sup>(26)</sup>	Tétrahydrofuranne	traces	50	50	94
»	Diméthylacétamide	0,16	18	2	95
»	N.méthylpyrrolidone	0,18	18	2	82
»	Diméthylformamide	0,30	0	2	95
Acide propiolique <sup>(30)</sup>	Tétrahydrofuranne	traces	50	60	0
»	Diméthylacétamide	0,15	15	5	37
»	N.méthylpyrrolidone	0,25	15	5	46
»	Diméthylformamide	0,35	15	5	72

Les glycolates de potassium  $\alpha\alpha'$ -acétyléniques sont généralement insolubles dans la plupart des solvants habituels, exception faite des solvants amidés. Cette insolubilité peut provoquer des déplacements

d'équilibres ; par exemple, la transformation d'un alcool acétylénique vrai en glycol :

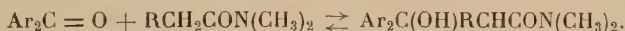


ce qu'illustrent les chiffres suivants (tétrahydrofuranne, potasse, durée 1 heure) :

Alcool	T°	Glycol Rdt p. 100
Diphényl-1-1 propyne-2 ol-1 . . .	60	45
Diphényl-1-1 pentadiyne-2-4 ol-1 .	0	45

Un exemple relatif à la condensation du diacétylène et de l'acétone pourrait s'expliquer d'une façon analogue <sup>(34)</sup>. La solubilité des glycolates dans les amides disubstitués permet parfois la transformation inverse (voir p. 838). La netteté de ces phénomènes est souvent troublée par des retards à la cristallisation des glycolates.

L'emploi des amides comme solvants réactionnels peut provoquer l'apparition d'une réaction secondaire <sup>(26)</sup>, <sup>(30)</sup>, les cétones aromatiques se condensant avec le groupe méthylène en  $\alpha$  de la fonction amide :



Cette réaction est réversible et donne lieu à un équilibre plus net que celui de la réaction d'éthynylation. Les composés acétyléniques vrais peuvent déplacer cet équilibre en formant l'ol acétylénique correspondant à la cétone de départ et en régénérant l'amide initial. Il est même possible d'utiliser les amides-alcools à la place des cétones, sans inconvénient, dans la réaction d'éthynylation ; de ce fait la réaction secondaire n'est généralement pas gênante. Le diméthylformamide qui ne donne pas lieu à de telles condensations a l'inconvénient de présenter une plus grande sensibilité à l'égard des réactifs alcalins.

4) *Température.* — La réaction d'éthynylation est exothermique. Ainsi une élévation de température doit faciliter les décompositions et en conséquence les échanges (schéma de la page 824).

La condensation du diphényl-1-1 pentadiyne-2-4 ol-1 avec la fluorénone est typique (tétrahydrofuranne, potasse) : au bout de 2 heures à  $-10^\circ$ , on isole le diphényl-1-1 biphénylène-6-6 hexadiyne-2-4 diol-1-6, avec un rendement de 83 p. 100 ; après 15 minutes à  $20^\circ$  une analyse chromatographique est nécessaire pour séparer le glycol dissymétrique précédent (50 p. 100) et les deux glycols symétriques correspondants (20 p. 100 de chaque).

<sup>(24)</sup> J. B. ARMITAGE, E. R. H. JONES et M. C. WHITING, *J. Chem. Soc.*, 1952, 1993.

Les amidures paraissent permettre des condensations même à très basse température. L'emploi de la potasse au contraire conduit à la détermination de seuils de température, au-dessous desquels les vitesses de réaction deviennent imperceptibles. Ces seuils s'établissent : vers  $-10^{\circ}$  pour les alcools monoacétyléniques et les alcools diacétyléniques diarylés ; vers  $-30^{\circ}$  à  $-35^{\circ}$  pour l'acétylène. A  $-80^{\circ}$  le diacétylène et les alcools diacétyléniques aliphatiques peuvent encore réagir rapidement.

III. — *Applications*. — Chacun des trois types de réaction : condensations, décompositions, échanges, a été appliqué à la synthèse de composés mono et polyacétyléniques.

A) CONDENSATION. — a) *Préparation des alcools  $\alpha$ -acétyléniques*.

— L'emploi des amidures comme agents de condensation fournit souvent simultanément les alcools et les glycols. La potasse par contre est un agent plus sélectif<sup>(35)</sup> ; elle peut être employée pour l'éthynylation des cétones et même des aldéhydes<sup>(16)</sup>, spécialement en série diacétylénique où les condensations peuvent être effectuées à basse température ( $-80^{\circ}$ ).

Le tétrahydrofuranne, en général convenable, gêne parfois la cristallisation des « ols » diacétyléniques arylés ; l'emploi d'un solvant plus volatil comme l'éther peut alors être recommandable. Les amides disubstitués présentent des propriétés tout à fait exceptionnelles, et seront utilisés dans tous les cas où une forte concentration en acétylène sera indispensable (éthynylation de la cétone de Michler). Les quantités de solvant à utiliser varient de 250 cm<sup>3</sup> à 1 litre par mole.

Nous proposons les températures de condensation suivantes :

Pour le diacétylène :  $-60^{\circ}$  à  $-80^{\circ}$  en série aliphatique.

Pour le diacétylène :  $-30^{\circ}$  à  $-40^{\circ}$  en série aromatique.

Pour l'acétylène :  $-10^{\circ}$  à  $0^{\circ}$  en série aliphatique.

Pour l'acétylène :  $10^{\circ}$  à  $20^{\circ}$  en série aromatique.

Pour les acétyléniques substitués cette température a peu d'importance :  $0^{\circ}$  à  $20^{\circ}$  suivant la stabilité des réactifs. L'effet thermique produit par la réaction est important ; un refroidissement énergique et une bonne agitation sont souvent indispensables. Dans ces conditions les durées de condensation sont rarement supérieures à 1 heure.

Le tableau XII illustre les remarques précédentes. Nous donnerons deux exemples de modes opératoires :

---

<sup>(35)</sup> W. M. LAMORE, H. HARPENIST, A. BAVLEY et S. Y. PAN, *J. Org. Chem.*, 1954, **19**, 570.

TABLEAU XII

## Préparation des alcools.

Composé carbonyle	Acétylénique	Fraction de mole	Solvant	T °C	t minutes	Rdt p. 100	Eb °C	Référence
Benzaldéhyde	Acétylène	0,01	NMP	— 30	60	71 (a)		(14)
Cyclopentanone	»	0,5	THF	0	60	85	153-155	(14)
Cétone de Michler	»	0,15	NMP	20	60	90	F = 166	
Acétone	Phénylacétylène	0,2	THF	0	10	75	F = 54	(17)
Benzophénone	Ethoxy-1 propyne-2	0,01	»	20	5	85	F = 94	
»	N,N.diméthylamino-1 propyne-2	0,01	»	20	5	94	F = 142	(34)
Acétaldéhyde	Diacétylène	0,2	»	— 80	60	74	57-58°/0,8 mm	
Benzaldéhyde	»	0,1	»	— 80	120	90 (a)		
Crotonaldéhyde	»	0,1	»	— 80	60	33	85-90°/1 mm	
Cyclopentanone	»	0,1	»	— 80	60	91 (b)	80-81°/0,1 mm	
»	»	0,1	»	— 80	60	85	71°/15 mm	(36) (37)
Acétone	»	0,01	»	— 30	30	98 (a)	F = 58	(34) (37)
Benzophénone	»	0,01	Ether + NH <sub>3</sub>	— 60	60	70 (c)		
»	»	0,01	THF	0	15	81	F = 86	(8)
Fluorénone	Phényldiacétylène	0,01	»	0	15	49	F = 120	(6)

(a) Rendement déterminé par dosage de l'acétylénique dans le produit brut.

(b) Rendement déterminé par dosage de l'acétylénique dans le produit brut. Rendement en produit distillé : 45 p. 100.

Il se produit invariablement une décomposition soufflante au cours de la distillation.

(c) On arrive à isoler jusqu'à 25 p. 100 de glycol correspondant.

Amidure de sodium employé à la place de la potasse.

(36) Yu ZAL'KIND et H. A. AIZIKOVITCH, *J. Gen. Chem. U.R.S.S.*, 1939, 9, 961.(37) W. CHODKIEWICZ, P. CADOT et A. WILLEMART, *C. R.*, 1954, 239, 885.



*Préparation du di p. diméthylamino-phényl-1-1 propyne-2 ol-1.* — Dans un appareil de 250 cm<sup>3</sup> muni d'un agitateur, d'un tube d'amenée pour l'acétylène et d'un système permettant l'introduction d'une poudre, on place : 75 cm<sup>3</sup> de N. méthylpyrrolidone et 36 g (0,6 mole) de potasse anhydre. Après saturation par l'acétylène on introduit peu à peu en 15 minutes, 40,2 g (0,15 mole) de cétone de Michler en poudre, en veillant à éviter toute élévation de température. Le mélange réactionnel est alors abandonné 1 heure, sous agitation, à température ambiante. L'hydrolyse est faite par la glace ; l'alcool acétylénique cristallise. Après essorage, lavage à l'eau et au mélange benzène-essence (1 : 2) il pèse 39,9 g, Rdt p. 100 = 90 ; F = 166°. Recristallisation par dissolution dans le chloroforme (150 cm<sup>3</sup>) et reprécipitation par l'essence (300 cm<sup>3</sup>). F = 166°.

*Préparation de l'hexadiyne-1-3 ol-5.* — On condense 0,27 mole de diacétylène dans le mélange : tétrahydrofuranne 40 cm<sup>3</sup>, potasse anhydre 40 g. Après refroidissement à — 80°, on introduit goutte à goutte en agitant 8,8 g (0,2 mole) d'acétaldéhyde en solution dans 10 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofuranne. On hydrolyse après 1 heure par le minimum de glace et extrait à l'éther. Après avoir chassé l'éther, le produit distille : E<sub>0,8</sub> = 57-58 <sup>(34)</sup>, poids : 14 g, Rdt p. 100 = 74, hydrogène acétylénique p. 100 : 98 <sup>(3)</sup>.

b) *Préparation des glycols  $\alpha\alpha'$ -acétyléniques. Condensation en un temps.* — Ce domaine a été largement exploré en séries mono <sup>(1)</sup>, di <sup>(20)</sup>, <sup>(38)</sup> et triacétylénique <sup>(39)</sup>, <sup>(40)</sup>. Nous l'avons étudié en série monoacétylénique surtout avec des cétones aromatiques dans le tétrahydrofuranne le temps de réaction est de l'ordre de 4 à 6 heures à température ambiante, d'une demi-heure à 50° ; il peut être ramené à 10-15 minutes par l'emploi de solvants amidés. Il est essentiel de n'utiliser aucun excès d'acétylène, ce qui présente une difficulté de mise en œuvre pour de petites quantités. Les rendements sont pratiquement quantitatifs : 95 p. 100 pour la benzophénone, 90 p. 100 pour la fluorénone.

Nous proposons le mode opératoire suivant : dans un mélange cétone (1 mole), potasse sèche (4 moles/mole), tétrahydrofuranne (1 litre/mole), on introduit lentement en agitant de l'acétylène (0,5 mole/mole). Après 4 à 6 heures d'agitation, le mélange réactionnel, très épais, est hydrolysé par la glace, lavé abondamment à l'eau puis au mélange tétrachlorure-essence. Le produit brut ainsi préparé est déjà presque pur.

*Condensation en deux temps.* — Cette technique permet la préparation de glycols dissymétriques. Elle peut conduire simultanément à

<sup>(38)</sup> R. KUHN et K. WALLENFELS, *Ber.*, 1938, **71**, 783 et 1510.

<sup>(39)</sup> R. KUHN et H. ZAHN, *Ber.*, 1951, **84**, 566.

<sup>(40)</sup> W. HUNSMANN, *Ber.*, 1950, **83**, 213.

l'obtention de glycols symétriques correspondants par le jeu des « phénomènes de permutation » (voir p. 835). Il est possible de limiter ces derniers : en favorisant la condensation par l'emploi d'agents de condensation puissants tels que l'amidure de potassium et en travaillant en solutions concentrées ; en ralentissant la décomposition par l'emploi de basses températures, en réduisant au minimum le temps de réaction et en choisissant parmi les deux alcools acétyléniques possibles, celui qui se coupe le moins facilement.

La méthode est excellente aussi bien pour la préparation des glycols symétriques que dissymétriques. Elle permet facilement la mise en œuvre de très faibles quantités de produits. Le tableau XIII résume les expériences que nous avons réalisées en utilisant les deux modes opératoires suivants :

*Méthode à la potasse.* — Dans le mélange tétrahydrofuranne (0,5 litre/mole), potasse (généralement 8 moles/mole), on introduit lentement, et sous agitation le mélange équimoléculaire de l'alcool acétylénique et de la cétone en solution tétrahydrofurannique (0,5 litre/mole), en refroidissant. L'agitation est maintenue jusqu'à fin de réaction. Après hydrolyse par la glace, le glycol, qui présente parfois des difficultés de cristallisation, peut être extrait à l'éther.

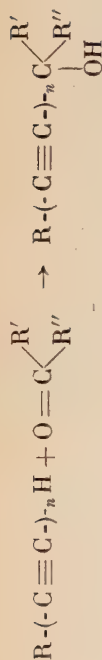
*Méthode à l'amidure de potassium.* — Dans le mélange : amidure de potassium préparé à partir du potassium <sup>(9)</sup> (2 atomes par mole), ammoniac liquide (1 litre/mole) refroidi à  $-80^{\circ}$  et fortement agité, on introduit la solution tétrahydrofuranne (1 litre/mole) du mélange équimoléculaire de l'alcool acétylénique et de la cétone. L'hydrolyse est faite par une solution de chlorure d'ammonium.

B) DÉCOMPOSITIONS. — Nous avons effectué la décomposition : de glycols  $\alpha, \alpha'$ -mono et diacétyléniques pour obtenir les alcools, et celles des alcools tertiaires  $\alpha$  mono, di ou triacétyléniques pour préparer les carbures correspondants.

a) *Décomposition des glycols.* — Les carbonates de césium et de potassium sont les meilleurs agents de décomposition, car les hydroxydes alcalins sont en effet capables de décomposer à leur tour les alcools formés. Ceux-ci doivent être éliminés de façon continue au fur et à mesure de leur formation, généralement par distillation sous vide. On règle la pression de façon à avoir une température de distillation de l'alcool la plus basse possible, spécialement dans le cas des alcools diacétyléniques et des alcools monoacétyléniques diarylés. Seuls les composés à structure primaire ne se prêtent pratiquement pas à cette décomposition.

b) *Décomposition des alcools tertiaires.* — La présence d'un agent très basique est dans ce cas nécessaire : la soude, la potasse et le phénate de potassium donnent de bons résultats. Le composé acétylénique

TABLEAU XIII



— R	n	Cétone	Agent de condensation	Moles/mole	Solvant	T °C	t minutes	Rdt p. 100	Fusion °C	Solvant de cristallisation	Référence
— C(OH)H <sub>2</sub>	1	Benzophénone	KOH	8	THF (a)	50	60	95	152	A. Toluène	(6), (26)
— CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	»	Fluorénone	»	»	»	20	15 (b)	90	248	A. Xylène	(6), (26)
— CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	»	Benzophénone	»	4	»	»	5	83	112	B. Benzène	(26)
— C(OH)HCH <sub>3</sub>	»	»	»	»	»	»	10	75	105	B. Benzène-cyclohexane	(26)
— C(OH)H(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	»	Fluorénone	»	8	»	»	15	90	205	A. Benzène-essence	(6)
— C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	»	Benzophénone	KNH <sub>2</sub>	2	NH <sub>3</sub> + THF	— 35	540	52	141	A. Chloroforme	(41)
— C(OH)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	»	»	KOH	8	THF	—	10	60	119	A. Benzène-essence	(42)
— CH <sub>2</sub> COH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	»	Fluorénone	»	»	»	20	240	89	137 (c)	B. Benzène-essence	(6)
— CH <sub>2</sub> COH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	»	pp'-dibromobenzophénone	»	10	»	»	15	93	122 (d)	B. CCl <sub>4</sub> -cyclohexane	(43)
— CH <sub>2</sub> COH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	»	Benzophénone	»	»	»	»	120	97	164	A. »	(43)
— C(OH)H <sub>2</sub>	2	Fluorénone	»	8	»	»	1	39 (e)	140	B. CCl <sub>4</sub>	(6)
— C(OH)HCH <sub>3</sub>	»	»	»	»	»	0	3	84	150	B. CCl <sub>4</sub> -essence	(6)
— C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	»	Méthyléthylcétone	KNH <sub>2</sub>	2	NH <sub>3</sub> + éther	— 80	15	78	86	B. essence	(6)
»	»	Fluorénone	KOH	»	NH <sub>3</sub> + THF	»	30	85	153	B. Benzène	(6)
»	»	»	KOH	8	THF	— 20	10	75 (f)	»	»	(6)
— C(OH)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	»	»	KNH <sub>2</sub>	2	NH <sub>3</sub> + THF	— 60	60	90	152	A. Benzène-essence	(6), (20)

A : cristallise dans le milieu; B : extraction à l'éther.

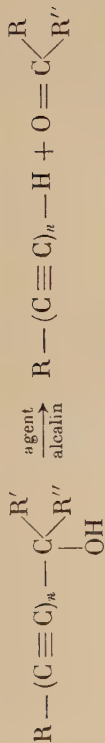
(a) le mélange réactionnel se solidifie rapidement, une agitation à la main semble nécessaire; (b) la fluorénone fait exception dans la série des cétones di-arylés par sa réactivité vis-à-vis du propargylol; (c) certains produits de cette classe ne cristallisent pas, ou seulement à l'état solvaté. Pour leur transformation en butariènes, voir (6); (d) pour d'autres glycols tétraarylés et leur transformation en cétones di-étyléniques, voir (43); (e) l'alcool de départ ne contient que 42 p. 100 d'acétylénique; (f) les deux glycols symétriques ont pu être isolés en quantités de l'ordre de 6 p. 100.

(41) Yu ZAL'KIND et A. P. IVANOV, *J. Gen. Chem. U.R.S.S.*, 1941, **11**, 803.

(42) A. T. BABAYAN, *J. Gen. Chem. U.R.S.S.*, 1940, **10**, 480.

(43) W. J. CHODKIEWICZ et P. CADOT, *C. R.*, 1956, **243**, 2092.

TABLEAU XIV



Nom	R'	R''	Agent alcain	g/mole	Fract. de mole	Rdt p. 100	Eb °C	Référence
Propargylol.	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1	0,1	78	111-112	(1)
Butyne-1 ol-3	CH <sub>3</sub>	H	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1	0,1	76	106	(1)
Méthyl-3 butyne-1 ol-3	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5	0,1	72	103	(1)
Diphényl-1,1 propyne-2 ol-1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5	0,025	88	180/18	(1) (20)
Pentadiyne-1,3	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	KOH	0,3	0,3	80	76-78	(44)
Heptadiyne-1,3	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OK	2	0,05	80	58/70	(46)
Phényl-1 butadiyne-1,3	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	NaOH	2	0,05	75	F : 4-5	(34)
Pentadiyne-2,4 ol-1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,1	0,05	45 (*)	57-58/0,8 (**)	(34)
Hexadiyne-1,3 ol-5	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2	0,05	64	71/15	(34)
Méthyl-2 hexadiyne-3,5 ol-2	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2	0,1	92	50/15	(34), (36), (37)
Ethoxy-1 pentadiyne-2,4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	KOH	1	0,1	65	F : 17	(46)
Heptatriyne-1,3,5	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	KOH	2	0,05	67		

(\*) Détermination par dosage.

(\*\*) Produit souillé de méthyl-2 hexadiyne-3,5 ol-2

(44) H. H. SCHLUBACH et V. WOLF, *Ann.*, 1950, 566, 141.(45) J. B. ARMITAGE, N. ENTWISTLE, E. R. H. JONES et M. C. WHITING, *J. Chem. Soc.*, 1954, 147.(46) C. L. COOK, E. R. H. JONES et M. C. WHITING, *J. Chem. Soc.*, 1952, 2883.

vrai qui résulte de cette décomposition peut être purement hydrocarboné ou bien porter certaines fonctions : éther-oxyde par exemple.

Nous avons utilisé le mode opératoire suivant : la substance à décomposer, mélangée avec une faible proportion d'agent alcalin (1 g/mole) est chauffée sous vide, dans un petit appareil à distiller, à une température supérieure de 50° à celle du début de décomposition. La pression dépend de la température d'ébullition du produit formé. Une redistillation est en général nécessaire. Ces décompositions en série di- et surtout triacétyléniques présentent parfois des risques d'explosions soufflantes en fin d'opération. Le tableau XIV groupe les résultats de nos expériences (voir p. 836).

C) RÉACTIONS D'ÉCHANGE. — Nous les avons utilisées pour déplacer l'acétone d'« ols » acétyléniques diméthylés par des cétones diaromatiques avec des rendements très élevés. Dans le mélange : cétone aromatique (1 mole/OH), tétrahydrofuranne (0,5 litre/OH), potasse anhydre (5 moles/OH) refroidi au bain de glace et bien agité, on introduit lentement la solution de l'« ol » acétylénique dans le tétrahydrofuranne (0,5 litre/OH). En série diacétylénique la réaction est complète 15 minutes après retour à la température ambiante.

Cette méthode constitue un moyen d'accès rapide et commode aux « ols » diacétyléniques arylés. Elle utilise en effet des alcools et des glycols diacétyléniques qu'il est facile d'obtenir à partir du méthyl-

TABLEAU XV

$(\text{CH}_3)_2(\text{OH})\text{C}-(\text{C}\equiv\text{C})_2-\text{R} + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{O} \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{OH})\text{C}-(\text{C}\equiv\text{C})_2-\text{R} + (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$			
R	Rdt p. 100	F°	
$\text{C}_6\text{H}_5-$ $\text{CH}_2(\text{OH})-$	91 75	86 129	(6) (chap. II)
$(\text{CH}_3)_2(\text{OH})\text{C}-(\text{C}\equiv\text{C})_2-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2 + 2\text{Ar}_2\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{Ar}_2(\text{OH})\text{C}-(\text{C}\equiv\text{C})_2-\text{C}(\text{OH})\text{Ar}_2 + 2(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$			
Cétone aromatique	Rdt p. 100	F°	
Benzophénone. . . . .	88	147	(38)
p. p'. dibromobenzophénone . . .	64	204	(20)
Fluorénone. . . . .	87 (*)	267	(38)
(*) Une quantité double de fluorénone est ici nécessaire.			



## TABLEAU XVI

## Analyses des produits nouveaux du chapitre premier.

Nom	Formule brute	Théorie p. 100	Trouvé p. 100
Di,p,N-diméthylaminophényl-1,1 propyne-2 ol-1 . . . . .	$C_{17}H_{16}ON_2$	N : 9,52	9,66
Diphényl-1,1 éthoxy-4 butyne-2 ol-1 . . . . .	$C_{18}H_{18}O_2$	C : 81,20 H : 6,76	81,31
Diphényl-1,1 N-diméthylamino-4 butyne-2 ol-1 . . . . .	$C_{18}H_{19}ON$	pureté par acidim.	98
Octène-6 diyne-1,3 ol-5 . . . . .	$C_8H_8O$	pureté par dosage	99
(Hydroxy 1 cyclopentyl)-1 butadiyne 1,3 . . . . .	$C_9H_{10}O$	d'acétylénique	100
Triphényl-1,1,5 pentadiyne-2,4 ol-1 . . . . .	$C_{23}H_{16}O$	C : 89,61 H : 5,20	89,24
Biphénylène-1,1 pentyne-2 diol-1,4 . . . . .	$C_{17}H_{14}O_2$	C : 81,60 H : 5,60	81,49
Biphénylène-1,1 diphenyl-4,4 butyne-2 diol-1,4 . . . . .	$C_{28}H_{20}O_2$	C : 86,69 H : 5,16	85,93
Di,p,bromophényl-1,1 diphenyl-5,5 pentyne-2 diol-1,5 . . . . .	$C_{29}H_{22}O_2Br_2$	C : 61,94 H : 3,92	61,69
Biphénylène-5,5 diphenyl-1,1 pentyne-2 diol 1,5 . . . . .	$C_{29}H_{22}O_2$	C : 86,57 H : 5,47	86,34
Biphénylène-1,1 hexadiyne-2,4 diol-1,6 . . . . .	$C_{18}H_{12}O_2$	C : 83,07 H : 4,62	82,78
Biphénylène-1,1 heptadiyne-2,4 diol-1,6 . . . . .	$C_{19}H_{14}O_2$	C : 83,2 H : 5,11	83,0
Diméthyl-2,7 nonadiyne-3,5 diol-2,7 . . . . .	$C_{11}H_{16}O_2$	C : 73,33 H : 8,89	73,25
Biphénylène-1,1 méthyl-6 heptadiyne-2,4 diol-1,6 . . . . .	$C_{20}H_{16}O_2$	C : 83,33 H : 5,56	83,17
Ethoxy-1 pentadiyne-2,4 . . . . .	$C_7H_8O$	pureté par dosage	97
Heptadiyne-1,3 . . . . .	$C_7H_8$	d'acétylénique	94
Biphénylène-1-1 phényl-5 pentadiyne-2,4 ol-1 . . . . .	$C_{23}H_{14}O$	C : 90,2 H : 4,57	90,29
			4,80

butynol, produit commercial, par les réactions étudiées dans le chapitre II. Elle se prête bien aux opérations sur de faibles quantités.

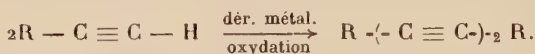
Le tableau XV résume les résultats obtenus, généralement sur des quantités de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-3}$  et  $10^{-2}$  mole :

Les produits nouveaux cités dans le texte ont été groupés dans le tableau XVI où figurent également les résultats analytiques obtenus.

## CHAPITRE II

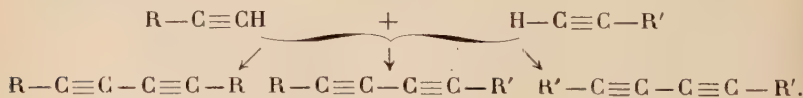
### Préparation de composés polyacétyléniques par réaction d'un bromo-1 acétylénique sur un acétylénique vrai.

I. — *Généralités.* — Les composés polyacétyléniques conjugués peuvent être préparés par oxydation duplicative de certains dérivés métalliques des composés acétyléniques vrais :



Les acétylures cuivreux ont été les plus utilisés <sup>(41)</sup>, <sup>(2)</sup>, <sup>(47)</sup>, <sup>(48)</sup>, <sup>(49)</sup>, leur oxydation peut être réalisée par l'air, l'oxygène, les ferricyanures, les sels cuivriques, l'eau oxygénée. Cette méthode qui conduit le plus souvent à de bons résultats en série aliphatique semble manquer de généralité à l'égard des composés aromatiques.

L'oxydation des organomagnésiens acétyléniques par l'iode <sup>(50)</sup>, <sup>(51)</sup> et celle des dérivés sodés par les permanganates <sup>(44)</sup> ont été proposées mais ont reçu peu d'utilisations. Ces procédés permettent l'obtention de composés symétriques contenant un nombre pair de triples liaisons conjuguées. La préparation de composés dissymétriques peut être réalisée par oxydation d'un mélange de deux dérivés cuivreux différents, mais conduit simultanément à l'obtention des deux composés symétriques possibles :



<sup>(47)</sup> A. W. JOHNSON, *The Acetylenic acids*, Arnold, 1950.

<sup>(48)</sup> K. BOWDEN, I. HEILBRONN, E. R. H. JONES et K. H. SARGENT, *J. Chem. Soc.*, 1947, 1579.

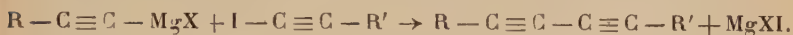
<sup>(49)</sup> J. B. ARMITAGE, C. L. COOK, N. ENTWISTLE, E. R. H. JONES et M. C. WHITING, *J. Chem. Soc.*, 1952, 1998.

<sup>(50)</sup> J. B. ARMITAGE, E. R. H. JONES et M. C. WHITING, *J. Chem. Soc.*, 1952, 2014.

<sup>(51)</sup> H. K. BLACK, D. H. S. HORN et B. C. L. WEEDON, *J. Chem. Soc.*, 1954, 1704.

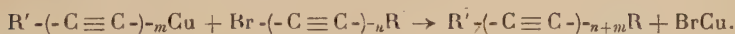
Ce principe a été mis en œuvre pour réaliser la synthèse de composés polyacétyléniques naturels et de corps de structures voisines <sup>(52)</sup>, <sup>(53)</sup>, <sup>(54)</sup>. Il convient de souligner que la séparation des trois polyacétylènes formés est généralement laborieuse et nécessite l'utilisation de l'analyse chromatographique, que les rendements relatifs peuvent varier énormément avec la réactivité des dérivés cuivreux mis en œuvre, et qu'en fin de compte les rendements en produits dissymétriques oscillent entre 3 et 35 p. 100 suivant les cas.

Une double décomposition entre un organomagnésien acétylénique et un halogéno-1 acétylénique (généralement l'iodure) <sup>(55)</sup>, <sup>(56)</sup>, <sup>(57)</sup> permet également la préparation de polyacétylènes dissymétriques :



Cette méthode nécessite généralement la présence d'une faible quantité de sels métalliques tels que : chlorure de cobalt, chlorure cuivreux. Dans ce dernier cas, il est fréquent de retrouver en fin de réaction des traces du dérivé cuivreux acétylénique ; il n'est pas impossible que ce soit là le véritable réactif participant à la double décomposition. En faveur de cette hypothèse, il faut mentionner une réaction parasite conduisant au doublement partiel du dérivé halogéné <sup>(58)</sup>.

Nous avons constaté <sup>(59)</sup> qu'il est possible de baser une méthode très générale de préparation de composés polyacétyléniques sur la double décomposition entre un dérivé cuivreux acétylénique et un bromo-1 acétylénique, suivant le schéma :



Il est apparu tout de suite que les chlorures ne se prêtaient pas à la réaction alors que les bromures et les iodures étaient très réactifs. Les bromures, faciles à préparer et conduisant aux meilleurs rendements, ont été les seuls utilisés dans le présent travail.

La double décomposition précédente libère dans le milieu réactionnel du bromure cuivreux susceptible d'entrer à nouveau en réaction en reformant du dérivé cuivreux acétylénique. Le sel cuivreux peut donc être introduit initialement en faible quantité et jouer un rôle cataly-

<sup>(52)</sup> F. BOHELMANN, *Angew. Chem.*, 1955, **67**, 389.

<sup>(53)</sup> J. BEER, *Wiadomosci chem.*, 1955, **9**, 460.

<sup>(54)</sup> J. D. BU'LOCK, *Quarterly Rev.*, 1956, 371.

<sup>(55)</sup> H. H. SCHLUBACH et V. FRANZEN, *Ann.*, 1951, **571**, 116.

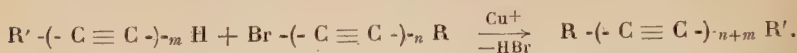
<sup>(56)</sup> V. GRIGNARD et H. PERRICHON, *Ann.*, 1924, **5**, 5.

<sup>(57)</sup> TCHE OU FAKI, *Thèse Lyon*, 1928.

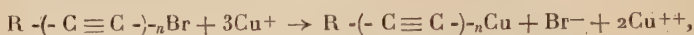
<sup>(58)</sup> V. FRANZEN, *Ber.*, 1954, **87**, 1148.

<sup>(59)</sup> W. CHODKIEWICZ et P. CADIOT, *C. R.*, 1956, **241**, 1055.

tique. La réaction globale revient alors à une élimination d'acide bromhydrique qu'il faut neutraliser par un agent basique :



Cette synthèse s'accompagne d'une réaction secondaire due au caractère oxydant du dérivé bromé acétylénique à l'égard des ions cuivreux restant en solution. Ceux-ci passent à l'état d'ions cuivriques en même temps qu'il apparaît l'acétylénique et par conséquent le dérivé cuivreux correspondant :



qui par la double décomposition précédemment citée conduit au composé polyacétylénique symétrique correspondant au dérivé bromé :



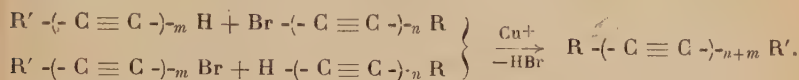
Cette réaction secondaire peut être utilisée pour la synthèse de polyacétylènes symétriques ; elle se révèle avantageuse dans le cas d'acétyléniques donnant des dérivés cuivreux peu réactifs ou peu solubles. Elle est réalisée simplement par attaque d'une solution d'un sel cuivreux par le dérivé bromé.

Dans la synthèse générale, nous utilisons toujours le sel cuivreux en quantité catalytique (1 à 10 p. 100 de la stœchiométrie). Or les ions cuivreux peuvent être facilement oxydés par l'air ou par le dérivé bromé acétylénique (voir réaction secondaire) ; dans l'un et l'autre cas, cette oxydation provoque l'arrêt de la réaction. S'il est facile d'éviter l'action de l'oxygène de l'air, il n'en est pas de même pour l'action du dérivé bromé toujours présent dans le milieu. Nous avons été conduit à ajouter, dans le milieu réactionnel, un réducteur ayant pour but de maintenir le cuivre en solution à l'état cuivreux. Les sels d'hydroxylamine et les sulfites alcalins nous ont donné des résultats satisfaisants. Nous avons dans la suite de ce travail généralement utilisé le chlorhydrate d'hydroxylamine à raison de 2 à 10 g par molécule.

II. — *Étude des facteurs de la réaction.* — Le grand nombre de réactions de double décomposition que nous avons réalisé nous a permis de déceler qualitativement l'influence des facteurs de la réaction. Nous examinerons successivement :

- Nature des composés acétyléniques : a) composé acétylénique vrai ; b) dérivé bromé acétylénique,
- Proportion de sel cuivreux,
- Agent basique,
- Température et temps,

1) NATURE DES COMPOSÉS ACÉTYLÉNIQUES. — Pour obtenir un composé polyacétylénique dissymétrique deux couples de réactifs au moins (le total  $n + m$  restant constant il est possible d'en imaginer d'autres) peuvent être mis en œuvre :



Le choix du couple à utiliser présente une certaine importance.

a) *Composé acétylénique vrai.* — La réactivité globale du composé acétylénique vrai est complexe et dépend en grande partie des propriétés de son dérivé cuivreux. En raison de l'utilisation de sel cuivreux en petite quantité, une faible solubilité du dérivé cuivreux est suffisante ; sa régénération continuelle pendant la réaction rend essentielle la solubilité de l'acétylénique dans le milieu réactionnel.

Nous verrons, p. 860, que la température minimum de réaction de l'acétylénique dépend de sa nature et doit traduire la réactivité du dérivé cuivreux correspondant. D'autre part, l'oxydabilité du milieu réactionnel dépend aussi de la structure de l'acétylénique ; les dérivés des diacétyléniques paraissent à température ambiante beaucoup moins oxydables que ceux des monoacétyléniques. Nous n'avons pas encore décelé exactement l'importance des facteurs précédents, aussi avons-nous préféré caractériser les composés acétyléniques par les rendements finals auxquels ils conduisent plutôt que par une réactivité dont ils dépendent peu. Les hydrocarbures aliphatiques (pentyne, hexyne) réagissent moins bien que les aromatiques (phénylacétylène). Un accroissement de la masse moléculaire présente un effet analogue ; le méthyl-2 butène-1 yne-3 donne des rendements beaucoup plus élevés que le *n*.amyl-3 octène-3 yne-1. L'acétylène et le diacétylène ne réagissent pas.

La présence d'une fonction influe sur le rendement final : la fonction alcool facilite la réaction ; les alcools tertiaires  $\alpha$ -aromatiques (diphényl-1-1 propyne-2 ol-1) moins que les aliphatiques (méthyl-2 butyne-3 ol-2) ; il en est de même en série  $\beta$  (butyne-3 ol-1 et diphényl-1-1 butyne-3 ol-1). Les amines aliphatiques réagissent bien (diméthylpropargylamine). Si l'acide  $\alpha$ -acétylénique (acide propioli-que) se prête mal à la réaction, les homologues  $\beta$  (acide butyne-3 oïque) et  $\gamma$  (acide pentyne-4 oïque) donnent de bons résultats. Les esters (propargylacétate de méthyle, acétoxy-1 éthyryl-1 cyclohexane) réagissent d'une façon satisfaisante (exception faite des propiolates qui réagissent trop facilement avec l'agent basique). Il en est de même du propiolamide. Il est intéressant de noter que les résultats précédents correspondent au classement des acétyléniques par réactivité dans la réaction d'éthyrylation (chapitre premier), bien qu'avec un éventail beaucoup moins ouvert.



b) *Dérivé bromé acétylénique.* — D'une façon générale tous les bromo-1 acétyléniques présentent une grande réactivité à l'égard des dérivés cuivreux. A la différence de ce que nous avons constaté précédemment (dérivé cuivreux, éthyoylation) la nature du radical fixé à l'autre extrémité du système de triples liaisons est rarement importante.

Certains dérivés bromés sont particulièrement oxydants, ce qui se traduit par une attaque facilitée des ions cuivreux favorisant la réaction secondaire. Cette oxydation du milieu réactionnel peut être estimée par l'importance de la consommation de sel d'hydroxylamine. A cet égard, les bromures monoacétyléniques (bromo-1 propyne) sont moins oxydants que les polyacétyléniques (bromo-1 pentadiyne-1-3); le dérivé bromé du méthylbutynol moins que celui du propargylol; celui de l'octadiyne-1-7 moins que celui de l'oxyde de propargyle. Ces différences mettent en évidence, dans les deux derniers exemples, l'influence défavorable d'une structure dérivant du propargylol.

c) *Choix du couple de réactifs.* — Le choix du couple de réactifs à mettre en œuvre dépend des remarques précédentes. Il faudra prendre de préférence : un acétylénique soluble, donnant facilement un

TABLEAU XVII

*Influence du couple réactionnel sur le rendement.*

$R'-(C \equiv C)-_n Br + H-(C \equiv C)-_m R \xrightarrow{Cu^+} R-(C \equiv C)-_{n+m} R'$					
R'	R	n	m	Rdt p. 100 Sel cuivreux p. 100	
				2 (*)	100 (**)
{ C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> — (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(OH) —	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(OH) —	1	1	92	73
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —			87	30
{ HOCH <sub>2</sub> — (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C(OH) —	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C(OH) —	1	1	84	38
	HOCH <sub>2</sub> —			84	0
{ HOCO — C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	1	1	75	
	HOCO —			26	
{ CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> — HOCH <sub>2</sub> —	HOCH <sub>2</sub> —	1	1	81	
	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —			64	
{ (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(OH) — »	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C(OH) —	1	2	100	
	»	2	1	86	

(\*) En présence d'ammoniaque.  
 (\*\*) En présence d'éthylamine.

dérivé cuivreux réactif, si possible soluble et un dérivé bromé peu oxydant.

Les acétyléniques portant des fonctions solubilisantes (alcools, acides, amines...) seront généralement utilisés sous forme de dérivé cuivreux (exception faite des premiers termes : propargylol, acide propiolique ..) et les carbures sous forme de dérivé bromé. En fin de compte, c'est surtout sur le comportement du composé acétylénique et de son dérivé cuivreux que sera basé le choix. L'importance de ce dernier diminue considérablement avec la quantité de sels cuivreux mis en œuvre.

Ces remarques sont illustrées dans le tableau XVII.

2) PROPORTION DE SEL CUIVREUX. — Ce facteur présente une importance considérable. Il est vraisemblable que dans le milieu réactionnel, l'acétylénique, son dérivé cuivreux et les ions cuivreux sont en équilibre. Or, nous avons signalé précédemment une réaction secondaire due à l'oxydation par le dérivé bromé acétylénique des ions cuivreux ; il y a donc intérêt à maintenir leur concentration aussi faible que possible. C'est la raison principale qui nous a conduit à utiliser le sel cuivreux en « quantité catalytique ». Dans ces conditions, les ions cuivreux qui se libèrent par double décomposition rentrent dans le cycle en reformant du dérivé cuivreux ; leur concentration reste à peu près constante, mais toujours faible durant toute l'opération. Au contraire, l'emploi d'une quantité théorique de sel cuivreux (transformation complète au départ de l'acétylénique en dérivé cuivreux) conduit à une formation continuelle d'ions cuivreux dans le milieu réactionnel ; leur concentration augmentant avec le déroulement de la réaction favorisera de plus en plus la réaction secondaire.

Nous avons déterminé l'influence de la proportion de sel cuivreux dans la synthèse du diphényl-1,1 hexadiyne-2,4 diol-1,6 à partir du bromo-1 propyne-1 ol-3 et du diphényl-1,1 propyne-2 ol-1.

Sel cuivreux p. 100.	0,4	2	10	50
Glycol Rdt p. 100	12	84	72	60

Nous avons généralement adopté une proportion de l'ordre de 1 à 2 p. 100 de chlorure cuivreux.

S'il est bon de maintenir faible la concentration en sel cuivreux, il en est de même pour le dérivé bromé (réactif antagoniste) : d'où la nécessité d'une introduction lente et d'une bonne agitation.

Les considérations précédentes expliquent les mauvais rendements obtenus lors de l'emploi de dérivés cuivreux très insolubles (spécialement lors de l'utilisation de sel cuivreux en quantité théorique), et illustrent l'importance du choix du couple de réactifs antagonistes. Toutefois, l'emploi de sels cuivreux en quantité catalytique permet dans la plupart des cas l'élimination presque totale de la réaction secondaire et l'obtention de bons rendements.

3) AGENT BASIQUE. — Il joue un double rôle : a) il constitue un réactif neutralisant vis-à-vis de l'acide dégagé lors de la formation du dérivé cuivreux (quantité stœchiométrique de cuivre) et de l'acide bromhydrique formé par la réaction (quantité catalytique de cuivre) ; b) il modifie d'une façon considérable l'oxydabilité du milieu réactionnel et en particulier l'oxydabilité relative du dérivé cuivreux acétylénique et de l'ion cuivreux.

Les agents basiques les plus intéressants sont l'ammoniaque (utilisée traditionnellement dans la préparation des dérivés cuivreux acétyléniques) et surtout les amines. Nous avons déterminé l'influence de la nature de l'agent basique utilisé dans la synthèse du diphényl-1,1 hexadiyne-2,4 diol-1,6. Les résultats sont groupés dans le tableau XVIII.

L'ammoniaque permet facilement la formation d'un dérivé cuivreux très réactif. Il rend en même temps le milieu très oxydable favorisant ainsi la réaction secondaire. Il ne peut être utilisé qu'avec une quantité stœchiométrique de cuivre. Les amines sont les agents basiques les plus intéressants.

TABLEAU XVIII

*Préparation du diphényl-1,1 hexadiyne-2,4 diol-1,6  
à partir du bromo-1 propyne-1 ol-3 et du diphényl-1,1  
propyne-2 ol-1.*

*Comparaison des agents basiques.*

Agent basique	Rdt p. 100.	Agent basique	Rdt p. 100
Ammoniaque . . . . .	0	Pyridine . . . . .	51
Ammoniaque . . . . .	38 (*)	Diéthylamine . . . . .	55
Triéthylamine . . . . .	42	Butylamine . . . . .	72
Triméthylamine . . . . .	42	Isopropylamine . . . . .	72
Ethanolamine . . . . .	46	Propylamine . . . . .	72
Méthylamine . . . . .	46	Ethylamine . . . . .	72

(\*) Cuivre en quantité stœchiométrique. Proportion de chlorure cuivreux : 10 p. 100 ; Agent neutralisant à raison de 1,8 à 2 moles par mole de dérivé bromé ; chlorhydrate d'hydroxylamine : 10 g par mole ; température : 20° ; solvant : méthanol.

Les amines primaires sont plus favorables que les amines secondaires ou tertiaires. Le maximum d'efficacité est obtenu avec les amines primaires en C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> et C<sub>4</sub> ; notre choix s'est porté sur l'éthylamine. Ces amines rendent généralement le milieu peu oxydable, et facilitent ainsi le déroulement normal de la réaction et l'utilisation du cuivre en quantité catalytique. En outre les amines secondaires et tertiaires ne

peuvent être mises en œuvre que vers 30° à 40° contre 0° à 20° pour les amines primaires et conduisent à de moins bons rendements.

Nous avons fait varier la proportion d'éthylamine comme agent neutralisant (l'exemple du tableau XVIII) :

Moles d'éthylamine/mole	1,3	1,7	2,5	3,4
Glycol Rdt p. 100	64	72	73	77

Nous avons utilisé d'une façon générale la proportion de 1,8 mole par mole (soit 280 cm<sup>3</sup> de la solution aqueuse d'éthylamine commerciale à 33 p. 100). L'éthylamine peut être employée en solution organique (éther, méthanol, tétrahydrofuranne...) dans le cas d'acétyléniques peu solubles dans l'eau. Une partie de l'amine (celle qui agit uniquement comme réactif neutralisant, soit une mole par mole de dérivé bromé) peut être remplacée par une autre base : soude ou potasse, sans variation de rendement. Ces hydroxydes doivent cependant être introduits peu à peu au cours de la réaction.

L'emploi d'une partie de soude est recommandable dans le cas d'amines peu basiques (pyridine) et provoque une élévation notable du rendement. Nous avons essayé sans succès l'éthylènediamine et l'hydrazine. Les hydroxydes, les carbonates et les acétates alcalins utilisés seuls ne se prêtent pas à la réaction.

4) SOLVANT. — La solubilité complète de l'acétylénique dans le milieu réactionnel permet de limiter sinon de supprimer la réaction secondaire. Une solubilité mesurable du dérivé cuivreux y est également essentielle.

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec les solvants polaires. Nous avons employé : *l'eau* dans le cas des acétyléniques porteurs de fonctions alcools, acides, amines... ; *des alcools* (méthanol, éthanol) dans le cas d'acétyléniques portant des radicaux aryles et de beaucoup d'hydrocarbures ; *des éthers-oxydes* (éther, tétrahydrofuranne) dans le cas d'acétyléniques très peu solubles ; *des amides* (diméthylformamide, N-méthylpyrrolidone) dans le cas de dérivés cuivreux particulièrement insolubles et peu réactifs.

La quantité de solvant et le volume total de la solution offrent peu d'importance. Enfin, les différents solvants cités, de même que l'éther ou le tétrahydrofuranne, peuvent être utilisés pour diluer le dérivé bromé.

5) TEMPÉRATURE ET TEMPS. — La réaction de double décomposition est souvent rapide, presque instantanée ; sa durée n'est limitée que par la vitesse d'introduction du dérivé bromé. Elle s'accompagne d'un effet thermique qui permet de suivre son évolution.

Il existe un seuil de température qui dépend de l'agent basique et de la nature du dérivé acétylénique mis en œuvre. Nous pouvons don-

ner les règles empiriques suivantes (qui souffrent des exceptions : propargylol, oxyde de propargyle, *p.* nitrophénylacétylène...) :

Nature de l'agent basique (exemple du tableau XVIII)	Seuil de température
Ammoniacque. . . . .	— 20° à — 25°
Amines primaires . . . . .	— 10° à 10°
Amines secondaires et tertiaires . . . . .	30° à 40°

Nature de l'acétylénique (éthylamine comme agent basique)	Seuil de température
Monoacétyléniques . . . . .	— 10° à 10°
Éne-yne conjugués . . . . .	15° à 20°
Diacétyléniques conjugués . . . . .	15° à 20°
Triacétyléniques conjugués . . . . .	30° à 40°

Au-dessous des températures indiquées, la réaction secondaire peut encore avoir lieu. La température optimum se situe vers 10° à 20° au-dessus du seuil de température, la condensation y étant très rapide et la réaction secondaire négligeable. Par contre, en travaillant à des températures plus élevées on favorise encore la dernière réaction. Il y a intérêt à opérer aussi bas que possible avec les dérivés bromés oxydants.

III. — *Résultats.* — Nous avons appliqué cette méthode de synthèse à un grand nombre d'exemples et obtenu ainsi une série de composés, la plupart nouveaux, portant de part et d'autre d'un enchaînement polyacétylénique conjugué des fonctions très variées (carbures saturés, non saturés et aromatiques; alcools primaires, secondaires et tertiaires; amines; éthers-oxydes; amides, esters...) en position quelconque. Le nombre de triples liaisons de ces composés n'est limité que par la stabilité des réactifs mis en œuvre; nous nous sommes borné à la préparation de composés di, tri- et tétraacétyléniques. Les rendements sont très bons et se situent généralement entre 80 et 95 p. 100. Le tableau XIX résume les résultats obtenus.

Les composés diacétyléniques disubstitués sont généralement stables à température ambiante; exception faite de ceux qui renferment une fonction acide directement fixée sur le système de triples liaisons. Ils sont par contre souvent photosensibles: certains alcools primaires aliphatiques, certains acides rougissent rapidement à la lumière. Bien que la stabilité diminue un peu en série triacétylénique et beaucoup en série tétraacétylénique, nous avons pu généralement conserver les produits correspondants, à froid, dans des conditions convenables pendant plusieurs mois.



IV. — **Mode opératoire.** — L'étude précédente et le grand nombre de préparations que nous avons faites nous ont conduit à définir le mode opératoire suivant que nous avons mis en œuvre sur des quantités variant de 1 à  $5 \cdot 10^{-3}$  mole. Dans un récipient muni d'un agitateur efficace on introduit : 1/10 de mole du composé acétylénique (note 1); 28 cm<sup>3</sup> d'éthylamine en solution aqueuse à 33 p. 100 (environ 0,17 mole) (note 2); 0,1 à 0,2 g de chlorure cuivreux (1 à 2 p. 100 de la quantité théorique); 0,5 g de chlorhydrate d'hydroxylamine (note 3).

Après homogénéisation et refroidissement généralement au bain de glace (note 4), on ajoute goutte à goutte : 1/10 de mole du dérivé bromé (éventuellement en solution). L'introduction totale dure 10 à 15 minutes; après cessation de l'effet thermique, on ajoute pour détruire l'excès de composés cuivreux : 1 g de cyanure de potassium. Le composé polyacétylénique formé est alors isolé par les moyens habituels.

*Note 1.* — Le composé acétylénique doit être introduit en solution organique s'il est insoluble dans l'eau (voir p. 85g). Les acides peuvent être introduits sous forme de sels alcalins.

*Note 2.* — Dans le cas d'acétyléniques peu solubles dans l'eau, l'éthylamine peut être introduite en solution organique (voir p. 85g). Une molécule supplémentaire est nécessaire dans le cas où l'un des réactifs porte une fonction acide libre.

*Note 3.* — L'introduction progressive au cours de la réaction du sel d'hydroxylamine permet de suivre les progrès de l'oxydation (coloration bleue des ions cuivriques).

*Note 4.* — Voir les températures données p. 85g et 86o.

La colonne 10 du tableau XIX indique pour chaque exemple la méthode d'isolement et le solvant de recristallisation.

V. — **Préparation des bromo-1 acétyléniques.** — L'étude exposée dans le chapitre II nous a conduit à préparer un certain nombre de dérivés bromés acétyléniques. Nous avons toujours utilisé la réaction de l'hypobromite de sodium sur un composé acétylénique vrai :



dont le principe a été donné par Strauss et ses collaborateurs<sup>(60)</sup>,<sup>(61)</sup>. Cette méthode d'halogénéation est bien connue et a fait déjà l'objet de travaux importants<sup>(62)</sup>,<sup>(63)</sup>.

<sup>(60)</sup> F. STRAUSS, L. KOLLEK et W. HEYN, *Bér.*, 1930, **63**, 1868.

<sup>(61)</sup> F. STRAUSS, L. KOLLEK et H. HAUPTMANN, *Bér.*, 1930, **63**, 1886.

<sup>(62)</sup> S. Y. PAN, L. MARKARIAN, W. N. McLAMORE et A. BAYLEY, *J. Pharmacol. Expt. Therap.*, 1953, **109**, 268.

<sup>(63)</sup> M. JULIA et J. M. SURZUR, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, 1615.

TABLEAU XIX (1<sup>re</sup> partie)

N <sup>o</sup>	— R	n	— R'	m	Solvant	T °C	Rdt p. 100	F <sup>o</sup> C	Solvant de cristallisation	Nom
1	— CH <sub>3</sub>	1	— CH <sub>2</sub> (OH)	1	Eau	40	89	47	B. Eb. 100°/15 mm	Hexadiyne-2,4 ol-1.
2	»	1	— C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	»	20	93	45	B. Eb. 95°/15 mm	Méthyl-2 heptadiyne-3,5 ol-2.
3	»	1	— C(OH)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1	Méthanol	»	90		B. Eb. 180°/0,5 mm	Diphényl-1,1 hexadiyne-2,4 ol-1.
4	— CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1	— CH <sub>2</sub> (OH)	1	Eau	45	81		B. Eb. 118°-20°/15 mm	Octadiyne-2,4 ol-1
5	»	1	— C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	»	20	93		B. Eb. 116°-18°/15 mm	Méthyl-2 nonadiyne-3,5 ol-2.
6	— CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1	— C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> COO)	1	Méthanol	10	83		B. Eb. 150°-55°/1 mm	(Acéthoxy-1 cyclohexyl)-1 nona- diyne-1,3.
7	»	1	— CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	1	»	»	89		B. Eb. 123°-25°/15 mm	Undécadiyne-4,6 oate de méthyle.
8	— C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1	— C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> pNO <sub>2</sub>	1	DMFA	40	79	210	A. toluène	Phényl-1 p nitrophényl-4 butadiyne-1,3.
9	»	1	— C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	Eau	20	92	59	B. éther de pétrole	Phényl-1 méthyl-5 hexadiyne-1,3 ol-5.
10	»	1	— C(OH)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1	Méthanol	»	87	86	B. cyclohexane	Triphényl-1,1,5 pentadiyne-2,4 ol-1.
11	»	1	— C(OH)[C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> pN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1	THF + éthanol	»	84	147	B. chloroforme	bi(p-diméthylamino-phényl)-1,1 phé- nyl-5 pentadiyne-2,4 ol-1.
12	»	1	— ClH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	Eau	25	86		B. chlorhydrate	Diméthylamino-5 phényl-1 penta- diyne-1,3.
13	»	1	— CH <sub>2</sub> COOH	1	»	20	82	157	A. chloroforme	Phényl-1 hexadiyne-1,3 oïque-6.
14	»	1	— CO(NH <sub>2</sub> )	1	DMFA	< 10	76	170 déc.	A. acétone + CHCl <sub>3</sub>	Phényl-1 pentadiyne-1,3 amide-5.
15	— CH <sub>2</sub> (OH)	1	— C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> pNO <sub>2</sub>	1	»	40	80	168	»	p-nitrophényl-1 pentadiyne-1,3 ol-5.
16	»	1	— C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	Eau	20	90		B. Eb. 136°-40°/0,1 mm	Méthyl-6 heptadiyne-2,4 diol-1,6.
17	»	1	— C(OH)H(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	1	Méthanol	»	92	80	A. chloroforme	Phényl-1 hexadiyne-2,4 diol-1,6.
18	»	1	— C(OH)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1	»	20	84	129	B. chloroforme	Diphényl-1,1 hexadiyne-2,4 diol-1,6.
19	— C(OH)(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1	— C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> pNO <sub>2</sub>	1	NMP	40	83	108	»	Méthyl-5 p-nitrophényl-1 hexadiyne-1,3

21	$\text{I} - \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$	I	Méthanol	20	94	120	A. chloroforme	Méthyl-5 (hydroxy-1 cyclopényl)-1 hexadiyne-1,3 ol-5.
22	"	I	THF + éthanol	"	88	147	B. toluène	Di(p diméthylaminophényl)-1,1 méthyl-6 heptadiyne-2,4 diol-1,6.
23	"	I	Méthanol	"	85		B. Eb. 100° 103°/0,1 mm	Méthyl-6 éthoxy-1 heptadiyne-2,4 ol-6.
24	"	I	Eau	"	97	102	A. chloroforme	Diméthylamino-1 méthyl-6 heptadiyne-2,4 ol-6.
25	"	I	"	"	96	126	B. éther + $\text{CCl}_3\text{H}$	Méthyl-7 octadiyne-3,5 ol-7 oïque.
26	"	I	DMFA	< 5	77	150	B. acétone + $\text{CCl}_3\text{H}$	Méthyl-6 heptadiyne-2,4 ol-6 amide.
27	$\text{I} - \text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	I	Méthanol	20	83	86	B. essence + $\text{CCl}_3\text{H}$	Diphényl-1,1 méthyl-6 heptadiyne-2,4 diol-1,6.
28	"	I	"	"	97	149	A. benzène	Tétraphényl 1,1,6,6 hexadiyne 2,4 diol-1,6.
29	"	I	THF + éthanol	"	86	184	A. DMFA + éthanol + eau	Diphényl-1,1 di(p diméthylaminophényl)-6,6 hexadiyne 2,4 diol-1,6.
30	"	I	Méthanol	"	91	153	B. chloroforme	Biphénylène-1,1 diphényl-6,6 hexadiyne-2,4 diol-1,6.
31	"	I	"	"	90	169	A. chloroforme	Diphényl-1,1 diméthylamino-6 hexadiyne 2,4 ol-1.
32	"	I	"	"	93	138	A. éther + chloroforme	Diphényl-1,1 heptadiyne-2,4 ol-1 oïque-7.
33	"	I	NMP	5	98	170	A. acétone + chloroforme	Diphényl-1,1 hexadiyne-2,4 ol-1 amide-6.
34	"	I	Méthanol	20	90	93	B. chloroforme	Diphényl-1,1 éthoxy-6 hexadiyne 2,4 ol-1.
35	$\text{COOH}$	I	NMP	"	75	148 déc.	A.	Phényl-1 pentadiyne-1,3 oïque-5.
36	"	I	Eau	35	84	135	"	Hexadiyne-2,4 ol-6 oïque.
37	"	I	"	20	94	80	B. éther + chloroforme	Heptadiyne-2,4 ol-7 oïque.
38	"	I	"	"	95	117	B. chloroforme	Méthyl-6 heptadiyne-2,4 ol-6 oïque
39	"	I	"	"			+ cyclohexanone	
40	"	I	Méthanol	"	65	102 déc.	B. éther + chloroforme	Diphényl-1,1 hexadiyne-2,4 ol-1 oïque-6.
	"	I	"	25	93	160 déc.	A.	Diphényl-1,1 heptadiyne-3,5 ol-1 oïque-7.
41	$\text{CH}_3$	2	"	20	97	25	B. éther + éther de pétrole	Méthyl-2 nonatriyne-3,5,7 ol-2.

A : cristallise dans le milieu ; B : extraction par un solvant : éther, tétrahydrofuranne, chloroforme.  
 Les analyses correspondant aux composés préparés et les références des produits déjà décrits sont groupées dans le tableau XIX bis.

TABLEAU XIX (3<sup>e</sup> partie)

N <sup>o</sup>	— R	n	— R'	m	Solvant	T °C	Rdt p. 100	F °C	Solvant de cristallisation	Nom
42	— C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1	— C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2	Méthanol	20	95	79	B. chloroforme + cyclohexane	Méthyl-7 phényl-1 octatriyne-1,3,5 ol-7.
43	»	1	— C(OH)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	2	»	»	94	83	B.	Triphényl-1,1,7 heptatriyne-2,4,6 ol-1.
44	— CH <sub>2</sub> OH	1	— CH <sub>3</sub>	2	»	30	97	93	A. chloroforme + éther	Octatriyne-2,4,6 ol-1.
45	»	1	— C(OH)(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	2	»	20	94	90	B. chloroforme + cyclohexane	(Hydroxy-1 cyclopentyl)-1 hepta- triyne-1,3,5 ol-7.
46	»	1	— C(OH)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	2	»	»	99	166	B. chloroforme	Diphényl-1,1 octatriyne-2,4,6 diol-1,8.
47	— C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	— C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2	»	»	99	156	A.	Diméthyl-2,9 décatriyne-3,5,7 diol-2,9.
48	»	1	— C(OH)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	2	»	»	99	145	B.	Diphényl-1,1 méthyl-8 nonatriyne-2,4,6 diol-1,8.
49	— C(OH)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1	— C(OH)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	2	»	»	96	160	A.	Tétraphényl-1,1,8,8 octatriyne-2,4,6 diol-1,8.
50	»	1	— C(OH)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	2	»	»	98	142	B.	Biphénylène-1,1 diphényl-8,8 octa- triyne-2,4,6 diol-1,8.
51	— CH <sub>3</sub>	2	— C(OH)(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1	THF + éthanol	»	94	117	B. chloroforme + éther de pétrole	Di(p,diméthylaminophényl)-1,1 octa- triyne-2,4,6 ol-1.
52	»	2	— CH <sub>2</sub> N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1	Eau	»	91	»	B. trsf. chlorhydrate	Diméthylamino-1 octatriyne-2,4,6.
53	»	2	— CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	1	»	»	86	177	B. chloroforme + éther de pétrole	Décatriyne-4,6,8 olène.
54	»	2	— CH = CHCH <sub>2</sub> OH	1	»	»	95	129	B. chloroforme	Décène-2 (trans) triyne-4,6,8 ol-1.
55	»	2	— CH = CHCOOH	1	»	»	88	240 expl.	A. acétone + chloroforme	Décène-2 (trans) triyne-4,6,8 olène.
56	— C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2	— CH <sub>3</sub>	2	Méthanol	30	91	93	B. éther + éther de pétrole	Méthyl-2 undécatriyne-3,5,7,9 ol-2.
57	»	2	— CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	2	»	»	90	90	B. chloroforme + cyclohexane	Méthyl-2 tridécatriyne-6,3,5,7,9 diol-2,12.
58	»	2	— C(OH)(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	2	»	25	92	167	A. chloroforme + THF	(Hydroxy-1 cyclopentyl)-1 méthyl-9 décatriyne-1,3,5,7 ol-9.
59	— (CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> ) <sub>1/2</sub>	1	— CH <sub>2</sub> COOH	1	Eau	20	89	140 expl.	A. acétone + chloroforme	Oxyde d'heptadiyne-2,4 olène-7 yl-1.
60	— (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>1/2</sub>	1	— C(OH)(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1	»	30	91	115	B. chloroforme + cyclohexane	Diméthyl-2,15 hexadécatriyne-3,5, 11,13 diol-2,15.

A : cristallise dans le milieu ; B : extraction par un solvant : éther, tétrahydrofurane, chloroforme.

Les analyses correspondant aux composés préparés et les références des produits déjà décrits sont groupées dans le tableau XIX bis.

TABLEAU XIX (*bis*)

Analyse (ou référence)			Analyse (ou référence)			Analyse (ou référence)						
N°	Form. brute	Théorie p. 100	Trouvé p. 100	N°	Form. brute	Théorie p. 100	Trouvé p. 100	N°	Form. brute	Théorie p. 100	Trouvé p. 100	
1	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	C = 76,60	H = 6,38	21	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	C = 75,00	H = 8,33	41	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O	C = 82,19	H = 6,84	
2	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	C = 78,69	H = 8,20	22	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	N = 7,44	75,12	8,41	42	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O	C = 86,57	H = 5,76
3	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O	C = 87,79	H = 5,69	23	C <sub>1</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	C = 72,28	H = 8,43	7,30	43	C <sub>17</sub> H <sub>10</sub> O	C = 90,36	H = 4,81
4	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	C = 78,77	H = 8,19	24	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> ON	pureté par acidimétrie	72,15	8,63	44	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	C = 82,20	H = 5,08
5	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	C = 80,00	H = 9,33	25	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub>	»	98	98	45	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	C = 76,60	H = 6,38
6	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	C = 78,04	H = 8,94	26	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> ON	N = 9,27	»	99,5	46	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	C = 83,92	H = 4,89
7	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	C = 75,00	H = 8,33	27	C <sub>20</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub>	C = 82,75	H = 6,13	82,40	47	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	( <sup>40</sup> )	83,93
8	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> N	N = 5,66	5,93	28	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	( <sup>38</sup> )	»	6,45	48	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	( <sup>39</sup> )	5,82
9	C <sub>3</sub> H <sub>12</sub> O	C = 84,78	H = 6,51	29	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	N = 5,60	6,01	6,01	49	C <sub>32</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	C = 88,07	H = 4,58
10	C <sub>23</sub> H <sub>10</sub> O	C = 82,23	H = 6,59	30	C <sub>30</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	( <sup>41</sup> )	»	»	50	C <sub>32</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	N = 7,86	87,74
11	C <sub>27</sub> H <sub>10</sub> ON <sub>2</sub>	Cl = 16,18	82,09	31	C <sub>2</sub> H <sub>10</sub> ON	Cl = 10,90 (chlorhydr.)	10,90	10,90	51	C <sub>24</sub> H <sub>21</sub> ON <sub>2</sub>	Cl = 19,55 (chlorhydr.)	19,38
12	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> N	pureté par acidimétrie	99,5	32	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	pureté par acidimétrie	100	100	52	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N	pureté par acidimétrie	100
13	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	N = 8,28	8,21	33	C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> N	N = 5,09	4,93	4,93	53	C <sub>10</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	pureté par acidimétrie	100
14	C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> ON	N = 6,96	6,96	34	C <sub>20</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub>	C = 82,76	N = 6,21	82,98	54	C <sub>10</sub> H <sub>2</sub> O	pureté par acidimétrie	100
15	C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> N	C = 69,66	H = 7,24	35	C <sub>11</sub> H <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	»	»	101	55	C <sub>10</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C = 84,70	H = 5,88
16	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	C = 77,42	H = 5,38	36	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	»	»	99,5	56	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O	C = 78,50	H = 6,54
17	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	C = 82,44	H = 5,34	37	C <sub>7</sub> H <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	»	»	99,5	57	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	C = 80,00	H = 6,66
18	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	N = 6,11	6,08	38	C <sub>8</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	»	»	100	58	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	pureté par acidimétrie	98
19	C <sub>23</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N	C = 71,05	H = 7,90	39	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	»	»	95	59	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub>	C = 80,00	H = 8,15
20	C <sub>3</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>			40	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>				60	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>		79,89

Certains produits polyacétyléniques instables n'ont pu fournir des analyses correctes, ni même reproductibles sur le même échantillon.

Certains produits polyacétyléniques instables n'ont pu fournir des analyses correctes, ni même reproductibles sur le même échantillon.



TABLEAU XX

## Préparation des bromo-1 acétyléniques.

Composé	Fr. de mole	Solvant	T °C	t minutes	Rdt p. 100	Eb °C	F °C	Form. brute	Dos. de Br p. 100 (f)	Référence
Bromo-1 propyne-1	1		20	180	83 (d)	64,66		C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> Br	98	(65)
Bromo-1 pentyne-1	0,1		»	450	92	119		C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> Br		(56)
Bromo-1 hexyne-1	0,1	Pyridine	»	180	75	70°/65 mm		C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> Br	97	(66)
Dibromo-1,8 octadiyne-1,7	0,1	Ether	»	1 440	60 (b)		25	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>2</sub>	95	
Brométhynyl-1 cyclohexène-1	0,1	Ether	»	600	82	60°/0,1 mm		C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> Br	99	
Bromophénylacétylène	0,1		»	240	83	85°/3 mm		C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> Br	99,5	(64)
Bromo-1 pentadiyne-1,3	0,1		»	10	99		5,1	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> Br	98 (c)	
Bromo-1 heptadiyne-1,3	0,02	Ether	»	120	92			C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> Br	89 (c)	
Bromo-1 propyne-1 ol 3.	1		0	120 (d)	76	72°/15 mm		C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> BrO	100	
Bromo-1 butyne-1 ol 3	0,2		»	15 (d)	65	68°/15 mm		C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> BrO	98	
Bromo-1 méthyl-3 butyne-1 ol-3	0,1		»	10 (d)	89	70°/20 mm		C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> BrO	100,5	(60)
Brométhynyl-1 cyclohexanol-1	0,1	Ether	20	10	99		56	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> BrO	99	(66)
Bromo-3 diphenyl-1,1 propyne-2 ol-1.	0,1	Ether	»	120	99		48	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> BrO	98,5	
Bromo-1 butyne-1 ol 4	0,2		0	15 (d)	78	80°/15 mm		C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> BrO	100,5	
Bromo-1 pentyne 1 ol 5.	0,2		»	15 (d)	91	97°/15 mm		C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> BrO	101	
Dibromo-1,8 diméthyl-3,6 octadiyne-1,7 diol-3,6	0,1	Ether	20	5	98		95	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100	
Bromo-1 méthyl-5 hexadiyne-1,3 ol-5.	0,1	Ether	»	2	98		54	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> BrO	100	
Oxyde de bromo-3 propyne-2 yl-1	0,1		»	15	99		30	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> O	100	
Bromo-1 propyne-1 oi que-3	0,1		0	15	75		84	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> BrO <sub>2</sub>	93 (e)	(60)
Bromopropiolate de méthyle	c, 05		-5	5	65	88°/100 mm		C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> Or	98	
Acétate de brométhynyl-1 cyclohexyle	0,1		20	60	96			C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> BrO <sub>2</sub>	94 (c)	

(a) Rendement calculé par rapport au dibromopropane ; (b) L'acétylénique non transformé est éliminé sous forme du dérivé argentique ; (c) Dosage effectué sur le produit brut ; (d) La durée de la réaction est déterminée par la vitesse d'introduction de l'hypobromite tout excès de ce réactif est à éviter ; (e) Dosage acidimétrique : 93 p. 100, produit hydraté (60) ; (f) Méthode de dosage non encore publiée, basée sur le principe des réactions du chapitre II.

(64) J. NEF, *Ann.*, 1899, 308, 312.(65) J. LOEWENICH, J. LOSEN et A. DIERICH, *Ber.*, 1927, 60, 950.(66) D. J. PFLAUM et M. II. WENZKE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, 56, 1106.

Nous avons généralement procédé de la façon suivante en opérant sur 0,1 à 1 mole : dans une solution d'hypobromite de sodium (préparée à partir de 50 g environ de glace, 25 cm<sup>3</sup> de soude 10 N et 5,5 cm<sup>3</sup> de brome (excès de 5 p. 100)) on introduit : 1/10 de mole du composé acétylénique vrai. Ce mélange est agité généralement à température ambiante pendant un temps double de celui que met la couche organique à descendre au fond du ballon (densité élevée des premiers termes des dérivés bromés). Le dérivé bromé est isolé par décantation ou extraction à l'éther. Les rendements bruts sont élevés, les produits peuvent être purifiés suivant les cas par recristallisation ou distillation.

Dans la plupart des cas, nous avons pu utiliser les produits bruts pour la synthèse des composés polyacétyléniques.

*Remarques.* — L'emploi d'un solvant : éther ou pyridine, est utile dans le cas d'acétyléniques solides ou peu solubles dans l'eau. Dans le cas de composés oxydables (propargylol, alcools primaires et secondaires, acide propiolique...), il est indispensable d'ajouter l'hypobromite peu à peu à l'acétylénique refroidi. La distillation, et surtout la redistillation lente de certains dérivés bromés (propyne, propargylol...) ont provoqué des explosions soufflantes. Le tableau XX rassemble les dérivés bromés déjà décrits ou nouveaux, que nous avons préparés.

Il ressort de ce tableau que la facilité de préparation des dérivés bromés est très variable. Il est intéressant de noter (voir p. 834) que les classements des composés acétyléniques par réactivité lors de la bromuration et lors de l'éthynylation, varient dans le même sens et traduisent la mobilité de l'hydrogène acétylénique.

Les dérivés bromés monoacétyléniques se conservent généralement bien ; ceux qui dérivent de polyacétyléniques ou d'ènes-yne conjugués sont beaucoup moins stables et se résinifient relativement rapidement. Les dérivés bromés légers sont doués d'odeurs désagréables et paraissent toxiques.

## CONCLUSION

Les principaux résultats apportés par ce travail sont les suivants :

1) **Réaction d'éthynylation.** — Une étude de la réversibilité du système réactionnel nous a permis de mettre en lumière l'influence prépondérante de quelques facteurs sur l'évolution de ce système.

L'agent de condensation forme dans le milieu réactionnel les dérivés métalliques des « ols » acétyléniques, qui sont les véritables intermédiaires des réactions (p. 826). Les amidures sont des agents puissants qui agissent en quantité stœchiométrique, alors que la potasse doit être

utilisée en gros excès (p. 829). Il est intéressant de noter que ces quantités sont en rapport avec celles qui sont nécessaires à la salification des « ols » déjà formés (p. 830).

Nous avons montré qu'un défaut d'agent alcalin provoque une décomposition de ces « ols » (p. 831).

Nous avons déterminé l'ordre de grandeur des réactivités des principaux composés acétyléniques et des cétones les plus courantes en mesurant leur temps de demi-condensation (tableaux VI et VII, p. 833 et 834), et les vitesses de décomposition de certains « ols » (tableau VIII, p. 835).

Un classement des solvants (tableau X, p. 841) et la mesure de leur pouvoir dissolvant à l'égard des « olates » nous a permis de montrer les qualités exceptionnelles des amides disubstitués.

Nous avons appliqué les résultats obtenus à la détermination des meilleures conditions pour faire, tant en série mono qu'en série diacétylénique, *des condensations* (p. 844), *préparation d'alcools et de glycols*, *des décompositions* (p. 847) soit en solution, soit par chauffage à sec : fournissant des alcools et des carbures, *des échanges* (p. 850).

Les produits nouveaux obtenus sont groupés dans le tableau XVI (p. 851).

## 2) *Préparation nouvelle de substances polyacétyléniques conjuguées.*

— La méthode de synthèse que nous proposons semble la plus générale actuellement pour la préparation de composés polyacétyléniques conjugués. Elle peut fournir des composés symétriques et dissymétriques, dont le nombre de triples liaisons n'est limité que par la stabilité des produits mis en œuvre. Les molécules ainsi obtenues peuvent porter des fonctions diverses : carbures saturés, non saturés ou aromatiques, alcools primaires, secondaires ou tertiaires, amines, acides, amides, esters... en positions quelconques (avec toutefois quelques exceptions).

Nous avons étudié les facteurs de la réaction : la nature des réactifs acétyléniques (p. 855), la proportion de sel cuivreux (p. 857), l'agent basique (p. 858), la température (p. 858). Un choix judicieux de ces facteurs nous a permis d'éliminer pratiquement une réaction secondaire qui provoque le doublement du bromo-1 acétylénique sous l'influence des ions cuivreux (p. 854). La mise en œuvre de notre méthode est facile et rapide ; les rendements obtenus sont très bons (80 à 95 p. 100 généralement). Nous avons ainsi préparé plus d'une cinquantaine de produits nouveaux en nous bornant aux séries di-, tri- et tétraacétyléniques (tableau XIX, p. 862).

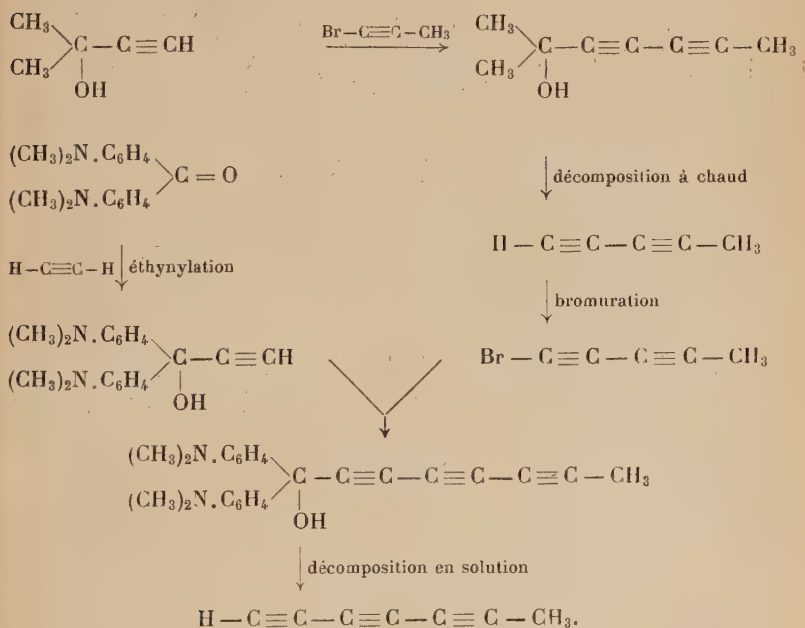
La nécessité d'utiliser intermédiairement des dérivés bromés acétyléniques nous a conduit à préparer quelques composés nouveaux dans cette série (tableau XX, p. 866).

L'utilisation combinée des méthodes précédentes constitue un moyen de synthèse d'une grande généralité pour l'obtention de composés polyacétyléniques vrais et substitués.

La plupart d'entre eux ont une structure difficilement accessible actuellement par une autre voie.

La réaction d'éthynylation permet, par condensation ou décomposition, d'obtenir des composés acétyléniques vrais (carbures, alcools...) qui peuvent servir de matières premières pour la synthèse de substances polyacétyléniques conjuguées. Les « ols » polyacétyléniques ainsi obtenus sont à leur tour des matières premières pour la préparation de composés acétyléniques vrais par décomposition. Cette réaction de récurrence est limitée par la stabilité des produits.

Le schéma suivant, relatif à une préparation, réellement faite au laboratoire, du méthyltriacétylène montre les possibilités de cette combinaison :



Enfin, les transformations qui peuvent être effectuées sur les polyacétyléniques (hydrogénation, hydratation...) permettent d'obtenir facilement toute une série de composés au moins bifonctionnels, à chaîne linéaire ou ramifiée.

De cette façon, la combinaison de méthodes que nous proposons dépasse le cadre des seuls composés acétyléniques.

(Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris).

# HYDRATATION DES POLYMÈRES HYDROPHILES.

## SOLUBILITÉ. RELARGAGE (\*)

Par JEAN NÉEL

### INTRODUCTION

Il est expérimentalement bien connu que les solides, préalablement desséchés, absorbent de l'eau lorsqu'ils sont placés au contact d'une atmosphère humide. Ce phénomène, qui se manifeste par une augmentation de poids de l'échantillon étudié, s'accompagne parfois de modifications importantes des propriétés physiques et mécaniques du solide.

Cet effet est particulièrement caractérisé dans le cas de substances cristallisées correspondant à des structures ioniques ou moléculaires (cristaux minéraux ou organiques). On considère alors que l'eau est chimiquement liée au composé en question et que celui-ci forme un ou plusieurs hydrates définis. Une telle interprétation est thermodynamiquement cohérente dans la mesure où il est possible de montrer expérimentalement que la coexistence de deux formes différemment hydratées dans le solide, entraîne l'univariance du système et que la tension de la vapeur en équilibre est alors une fonction univoque de la température (tension de décomposition des hydrates) (1).

Dans certains autres cas, les modifications subies par le solide sont négligeables et le phénomène se réduit visiblement à un effet de surface interprétable par les théories classiques de l'adsorption.

Entre ces deux extrêmes, les composés à structure macromoléculaire présentent un comportement plus complexe. Des reprises d'humidité souvent importantes, liées à des variations notables des caractéristiques mécaniques et à des modifications du cliché de diffraction de rayons X, ne peuvent être attribuées à un phénomène uniquement superficiel. Néanmoins, l'impossibilité de mettre en évidence une univariance du système binaire solide-vapeur d'eau en un domaine aussi restreint

---

(\*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le 25 mars 1958 devant la Commission d'examen.

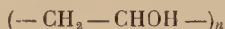
(1) P. PASCAL, *Chimie Générale : Cinétique, Thermodynamique, Équilibres*, Masson et Cie, Paris, 1950, 2, 389.



soit-il, exclut l'hypothèse simple d'une suite discontinue d'hydrates parfaitement définis analogues à ceux que l'on envisage dans le cas d'un sel minéral.

Nous avons cherché à préciser, dans le travail que nous présentons, le mécanisme de cette hydratation. L'idée directrice de cette étude a été de substituer au système binaire solide-vapeur d'eau qui est parfaitement décrit par l'isotherme d'absorption, mais dont l'interprétation est délicate dans le cas d'une réaction non superficielle, un système ternaire solide-solution aqueuse dans laquelle le soluté, jouant un rôle de témoin, permet d'étudier la répartition de l'eau entre la phase solide et la solution.

Deux composés macromoléculaires présentant une sensibilité marquée vis-à-vis de l'eau ont été examinés : l'alcool polyvinyle :



et la sérum-albumine de cheval. Le premier est un polymère de synthèse, à structure particulièrement simple. Ses possibilités de réaction se réduisent à celles de ses fonctions hydroxyles latérales. Il peut être considéré comme un modèle simplifié des polyosides naturels tels que la cellulose, l'amidon, le glycogène, etc. Le second est un polypeptide naturel, complexe, qui présente une grande réactivité chimique du fait de la présence de fonctions latérales très diverses portées par la chaîne macromoléculaire et de son caractère polyélectrolytique.

Après avoir exposé les principes de la méthode d'étude que nous avons utilisée, nous présenterons les conclusions expérimentales et théoriques auxquelles nous sommes parvenu par son application à ces systèmes.

## CHAPITRE PREMIER

### Méthode d'étude.

La quantité d'eau fixée par un solide peut être évaluée par deux méthodes que nous qualifierons de directe et d'indirecte.

**Méthode directe.** — L'échantillon, préalablement desséché, est placé, pendant un temps suffisant pour que l'équilibre s'établisse, au contact d'une atmosphère dont la température et le taux d'humidité sont contrôlés. La mesure, à température constante, de l'augmentation relative de poids du solide en fonction de la tension de vapeur d'eau, permet le tracé d'un isotherme d'absorption. Ces expériences, réalisées sur des composés macromoléculaires, montrent que la plupart de ceux-ci pré-

sentent des reprises d'humidité appréciables <sup>(2)</sup>, exception faite pour ceux qui ne possèdent aucune fonction polaire comme le polythène ou le caoutchouc <sup>(3)</sup> pour lesquels l'accroissement maximum de poids est de l'ordre de 1 p. 100. Les valeurs trouvées varient légèrement avec l'état physique du polymère solide <sup>(4)</sup>.

Les formes des isothermes d'absorption sont généralement interprétées en faisant appel aux considérations théoriques de I. Langmuir et de S. Brunauer, P. H. Emmet et E. Teller sur l'adsorption des gaz par les solides <sup>(5)</sup>, ou à celles de W. Henry sur la solubilité.

Les deux premières théories ne sont valables que pour des phénomènes superficiels. En supposant que les molécules adsorbées se disposent sur la surface du solide en une couche monomoléculaire où elles sont toutes dans le même état énergétique. I. Langmuir est conduit à prévoir que la quantité adsorbée par unité de masse du solide est liée à la tension de vapeur par la relation :

$$m = m_s \frac{AP}{1 + BP}$$

$m$  = masse adsorbée ;

$m_s$  = masse qui serait adsorbée si la couche monomoléculaire était saturée ;

$P$  = pression du constituant adsorbé au-dessus du solide ;

$A, B$  = deux coefficients caractéristiques du couple gaz-solide à la température considérée.

L'analyse de S. Brunauer, P. H. Emmet et E. Teller généralise celle de I. Langmuir en envisageant les molécules adsorbées réparties en un grand nombre de couches monomoléculaires successives, la première de celles-ci se singularisant par une valeur différente de l'énergie moléculaire. Dans ces conditions, l'application de la statistique de Maxwell-Boltzmann conduit à la fonction :

$$m = m_s \frac{CP}{(P_0 - P)[1 + (C - 1)P/P_0]}$$

$P_0$  = pression de vapeur saturante du composé adsorbé à la température considérée ;

$C$  = coefficient supérieur à 1, caractéristique du couple gaz-solide à la température considérée.

<sup>(2)</sup> A. D. McLAREN et J. W. ROWEN, *J. Polymer. Sci.*, 1951, 7, 289.

<sup>(3)</sup> A. J. WILDSCHUT, *Technological and Physical Investigations on natural and synthetic rubbers*, Elsevier Publishing Company, Inc., New York, Amsterdam, 1946, 36.

<sup>(4)</sup> P. H. HERMANS, *Physics and Chemistry of Cellulose fibres*, Elsevier Publishing Company, Inc., New York, Amsterdam, London, Brussels, 1949, 182.

<sup>(5)</sup> S. BRUNAUER, P. H. EMMET et E. TELLER, *J. amer. chem. Soc.*, 1938, 60, 309 ; S. BRUNAUER, L. S. DEMING, W. E. DEMING et E. TELLER, *J. amer. chem. Soc.*, 1940, 62, 1723 ; I. LANGMUIR, *J. amer. chem. Soc.*, 1918, 40, 1361.

Contrairement aux conceptions précédentes, l'application de la loi de solubilité de W. Henry à un tel système suppose que le phénomène intéresse toute la masse du solide et qu'il s'établisse un équilibre physico-chimique entre les deux phases. L'égalité des enthalpies molaires partielles entraîne une relation entre la quantité absorbée et la tension de vapeur :

$$(\bar{G})_0 + RT \text{ Log } \gamma x = (\bar{G})'_0 + RT \text{ Log } f p$$

$$x = K \frac{f}{\gamma} P.$$

$x$  = variable proportionnelle à la quantité absorbée ;

$f$  = coefficient de fugacité du constituant absorbé dans la vapeur ;

$\gamma$  = coefficient d'activité de ce même constituant dans la solution solide.

La forme de l'isotherme d'adsorption est alors conditionnée par les variations simultanées en fonction de la pression et de la concentration des coefficients de fugacité et d'activité du constituant qui se partage entre les deux phases.

Les résultats obtenus par la méthode directe ont été très souvent interprétés par comparaison avec les prévisions des théories de l'adsorption. Du rapprochement entre la forme des isothermes expérimentaux et celle de la courbe représentative de la fonction de S. Brunauer, P. H. Emmet et E. Teller, il a été souvent conclu que l'hydratation d'un composé macromoléculaire était un phénomène d'adsorption en couches multiples.

Cette conception a dû être modifiée lorsqu'il est apparu que l'effet en question n'était pas superficiel. La preuve en a été principalement fournie par la comparaison des clichés de diffraction de rayons X obtenus avec des échantillons secs et humides. Cet examen montre des altérations sensibles du diagramme aussi bien pour de faibles <sup>(6)</sup> que pour de fortes <sup>(7)</sup> valeurs de l'angle de Bragg. L'hydratation provoque donc simultanément des perturbations dans la périodicité à petite et à grande distance des centres diffusants dans le solide. Cet effet est particulièrement net dans le cas des protéines <sup>(8)</sup> qui subissent un véritable phénomène de cristallisation en atmosphère humide.

Cette remarque a conduit à étendre les théories de l'adsorption à des sites réactifs sur lesquels les molécules d'eau viendraient se déposer en couches successives, ces sites étant plus ou moins assimilés aux fonctions dipolaires de la macromolécule <sup>(9)</sup>. Une telle analyse revient finalement à envisager la disposition relative des deux types de molécules

<sup>(6)</sup> G. FOURNET et P. ANTZENBERGER, *C. R. Acad. Sci.*, 1953, **236**, 394.

<sup>(7)</sup> C. LEGRAND, *Ann. Phys.*, 1953, **8**, 863.

<sup>(8)</sup> J. D. BERNAL, *J. Chim. phys.*, 1938, **35**, 179.

<sup>(9)</sup> M. DOLE, *J. chem. Phys.*, 1948, **16**, 25.

dans la phase solide supposée homogène, c'est-à-dire à étudier l'entropie de la solution d'eau dans le polymère solide. Il est équivalent de généraliser la loi de W. Henry en tenant compte du fait que le système eau-polymère n'est pas idéal et que la vapeur n'est pas un gaz parfait.

Ce rapprochement entre le comportement d'un composé macromoléculaire linéaire humide et celui d'une solution d'eau dans un liquide organique nous a semblé utile. Il permet d'expliquer une hydratation profonde du solide sans qu'il soit nécessaire d'envisager l'existence d'une suite discontinue d'hydrates définis, et suggère d'étudier le comportement du polymère lorsqu'il est placé au contact de solutions aqueuses où le potentiel chimique de l'eau peut être amené à varier de façon contrôlée.

**Méthode indirecte.** — Une première possibilité consiste à laisser gonfler le solide préalablement séché, dans une solution aqueuse d'un corps témoin choisi pour son inertie chimique vis-à-vis du composé organique. Ce dernier est ensuite séparé par filtration ou par centrifugation, et la variation de titre subie par la solution au cours de cette opération permet d'évaluer la quantité d'eau absorbée par une masse unitaire du polymère. La répétition de l'expérience à température constante, avec des solutions de titre initial différent, conduit au tracé d'un isotherme représentant la quantité d'eau fixée en fonction de la concentration de la solution en équilibre, variable liée au potentiel chimique de l'eau. Sous cette forme, la méthode en question n'est valable que si le témoin est réellement inactif et si le polymère est insoluble.

Pour éviter ces deux restrictions, G. Champetier <sup>(10)</sup> remarque que les résultats ainsi obtenus décrivent partiellement les états d'équilibre dans un système ternaire hétérogène : composé macromoléculaire-eau-corps témoin. Il propose de les compléter par le tracé du réseau des droites de conjugaison qui joignent, dans un diagramme, les points représentatifs des phases qui s'équilibrent. Ceci revient à appliquer au système considéré une ancienne méthode, connue sous le nom de « méthode des restes » <sup>(11)</sup>, utilisée en chimie minérale pour déterminer les formules des sels doubles ou hydratés à solubilité non congruente.

Dans un système ternaire isotherme et isobare dont l'évolution peut être représentée sur un diagramme triangulaire plan, il existe des relations graphiques entre les points figuratifs  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$ , des phases qui se séparent et celui qui représente la composition de l'ensemble du système T. La conservation de la masse de chacun des trois constituants exige que T soit le barycentre des points  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$  affectés de coeffi-

<sup>(10)</sup> G. CHAMPETIER, *Ann. Chim.*, 1933, **20**, 5.

<sup>(11)</sup> P. PASCAL, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Masson et C<sup>ie</sup>, Paris, 1956, **1**, 65 ; F. A. H. SCHREINEMAKERS, *Z. phys. Chem.* (Leipzig), 1893, **41**, 75.



cients respectivement proportionnels aux masses  $m_1, m_2, m_3$  des phases représentées. Si deux phases  $M_1$  et  $M_2$  coexistent, T est situé à l'intérieur du segment  $M_1M_2$  de telle façon que :

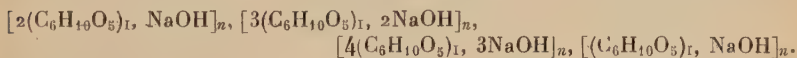
$$m_1 \overline{TM_1} = m_2 \overline{TM_2}.$$

S'il y a trois phases  $M_1, M_2, M_3$  en présence, T est placé à l'intérieur du triangle  $M_1M_2M_3$  de façon à satisfaire la relation :

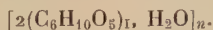
$$m_1 \times \text{surf. (TM}_2\text{M}_3) = m_2 \times \text{surf. (TM}_3\text{M}_1) = m_3 \times \text{surf. (TM}_1\text{M}_2).$$

Pour déterminer la formule d'un composé d'addition  $M_1$  qui ne peut être isolé de ses eaux mères par lavage, il suffit de situer son point figuratif par l'intersection de plusieurs droites de conjugaison choisies à l'intérieur de son domaine de stabilité. Chacune d'elles peut être définie par le point représentatif T du système total et celui,  $M_2$ , qui correspond à la solution saturée du composé défini qui cristallise dans ces conditions. Il est possible de préciser cette direction en analysant des échantillons différemment essorés de la masse cristalline (restes) représentés graphiquement par des points alignés sur la droite de conjugaison recherchée.

L'extension de cette méthode à des systèmes où intervenait un constituant macromoléculaire a conduit à la description complète des équilibres cellulose-eau-soude et cellulose-eau-thiosulfate de sodium<sup>(10)</sup>. L'étude du comportement de la cellulose native dans les solutions de soude fait apparaître quatre focalisations des droites de conjugaison sur l'axe cellulose-soude, correspondant aux quatre alcali-celluloses :



Dans les mêmes conditions, le diagramme du système cellulose I, eau, thiosulfate de sodium présente une convergence en un point dont il est possible de traduire la composition par la formule :



Il semblerait donc, à première vue, que l'application de la méthode des restes à ces systèmes conduise à des résultats simples, comparables à ceux qui sont obtenus dans l'examen des systèmes minéraux. Cette conclusion est en désaccord avec ce que nous avons déjà exposé et en particulier avec le fait que les polymères hydratés ne présentent pas de tension de décomposition fixe. Cette contradiction apparente est à l'origine de multiples discussions concernant ces équilibres et justifie les précisions suivantes :

Considérons un système ternaire PAB (fig. 1), P et B étant deux constituants cristallisables dans les conditions où sont réalisées les expériences, et A le solvant. Supposons que P et B puissent former une suite discontinue de composés d'addition  $PmBn, PpBq...$  Soit  $\pi$ ,



$I_1, I_2, I_3, \dots, \beta$  la courbe de solubilité. Les points P, PmBn, PpBq, ..., B, délimitent dans la zone relative aux systèmes hétérogènes plusieurs surfaces triangulaires numérotées, sur la figure, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7. Ces

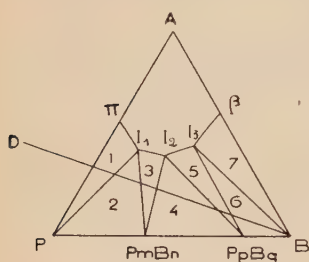


Fig. 1.

surfaces ne sont pas thermodynamiquement équivalentes. Les zones d'indice impair représentent des systèmes trivariants où coexistent une phase solide P, PmBn, PpBq, B, et une solution saturée représentée par un point du segment correspondant de la courbe de solubilité. A température et à pression constantes, conditions ordinaires de l'expérience, la composition de la phase solide y est fixe. Aux numéros pairs correspondent des triangles rassemblant des systèmes divariants où s'équilibrent

deux phases solides et une solution saturée. A température et pressions constantes, la composition des trois phases y est invariante. En conséquence, si nous réalisons une série de mélanges hétérogènes ne différant que par la proportion de B, les points figuratifs des systèmes ainsi constitués se situent sur l'isologue D et se trouvent successivement dans des régions où la composition de la phase solide et celle de la solution surnageante sont alternativement invariantes. Si nous

représentons graphiquement la quantité du constituant B fixée par une masse unitaire de P en fonction de la composition de la solution en équilibre, la courbe figurative présente une allure type en « marches d'escalier ». Corrélativement, l'examen microscopique des cristaux relatifs à des systèmes corres-

Fixation de la Soude par la Cellulose Native  
Moles NaOH / Motif  $-C_6H_{10}O_5-$

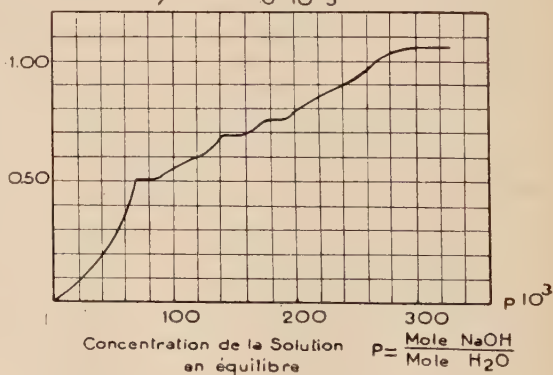


Fig. 2.

pondant à des points intérieurs aux zones paires, mettra en évidence la présence simultanée de deux phases solides.

Ces courbes de fixation ont été tracées dans le cas des systèmes cellulose-eau-hydroxydes alcalins <sup>(10)</sup> (fig. 2) et cellulose-eau-électrolyte <sup>(10)</sup>.

Leur forme est loin de présenter les discontinuités prévisibles à partir d'un mécanisme supposant le phénomène réduit à la formation d'alcali-cellulose et d'hydrates de cellulose parfaitement définis. Elles se rapprochent bien plus de celles que l'on obtient dans le cas de composés minéraux syncristallisables <sup>(12)</sup>.

Ces remarques n'interdisent aucunement de considérer la fixation préférentielle de l'un des constituants d'une solution binaire par le polymère immergé, comme caractéristique d'une plus forte interaction entre celui-ci et le réactif absorbé, et de tirer de la forme de la courbe de fixation des renseignements sur le mécanisme du phénomène <sup>(13)</sup>.

Si nous représentons la composition de la phase solide en équilibre avec une solution AB où le rapport moléculaire  $\frac{n_B}{n_A}$  a pour valeur  $p$ , par la formule la plus générale qui tient compte de ses possibilités d'évolution continue  $P, a(p)A, b(p)B$ ,  $a(p)$  et  $b(p)$  étant les quantités de A et de B associées à la masse unitaire de P dans la solution solide, les résultats de l'analyse d'un reste, ramenés à l'unité de masse de P, seront :

$$\begin{aligned} x &= a(p) + \lambda \quad \text{pour le constituant A} \\ y &= b(p) + \lambda p \quad \text{pour le constituant B.} \end{aligned}$$

$\lambda$  étant un paramètre variant avec l'importance relative des deux phases dans l'échantillon analysé. L'élimination de  $\lambda$  conduit à l'équation de la droite de conjugaison :

$$y = b(p) + p[x - a(p)].$$

La focalisation de ces droites, pour des valeurs différentes de  $p$ , en un point de l'axe PB ( $y = \beta, x = 0$ ) indique que, dans la solution solide, les quantités  $a(p)$  et  $b(p)$  des deux réactifs A et B sont liées par la relation :

$$b(p) = \beta + pa(p).$$

Celle-ci suggère une fixation directe de la fraction  $\beta$  du réactif B sur le polymère P sans qu'on puisse pour autant confondre cette association avec la phase solide.

Une convergence en un point de l'axe PA ( $y = 0, x = \alpha$ ) exige :

$$b(p) = p[a(p) - \alpha]$$

et indique que, dans la phase solide, une fraction  $\alpha$  de A a cessé d'être solvante vis-à-vis du constituant B et peut être éventuellement considérée comme liée au polymère.

<sup>(12)</sup> P. PASCAL, *Chimie Générale : Cinétique, Thermodynamique, Équilibres*, Masson et C<sup>ie</sup>, Paris, 1950, 2, 432, fig. 209.

<sup>(13)</sup> G. CHAMPETIER et J. NÉEL, *Bull. Soc. chim.*, 1949 M, 16, 930.

L'application de la méthode des restes aux systèmes ternaires dont un constituant est macromoléculaire, permet donc d'en décrire le comportement avec le maximum de précision. Néanmoins les phénomènes de gonflement interdisent une définition expérimentale précise des phases qui s'équilibrent. Dans ces conditions, l'examen du réseau des droites de conjugaison ne conduit pas à des conclusions aussi sûres que celles qui sont déduites de l'étude des ensembles où n'interviennent que des cristalloïdes. Il n'est pas possible, sans considérations extérieures, d'affirmer, à partir de ces seules expériences, un mécanisme explicatif du phénomène d'absorption préférentielle. Nous exposerons, dans chacun des deux cas particuliers que nous allons traiter, comment ces réactions ont néanmoins pu être interprétées.

## CHAPITRE II

### Comportement de l'alcool polyvinylique dans les solutions salines aqueuses.

L'étude des équilibres de gonflement de l'alcool polyvinylique, dans les solutions aqueuses de sels minéraux, montre que l'eau est généralement le réactif qui, dans ces conditions, est fixé préférentiellement par le polymère. L'application de la méthode des restes à ces systèmes met en évidence, dans la phase solide, une quantité notable d'eau qui a cessé d'être solvante vis-à-vis de l'électrolyte. Les valeurs trouvées sont très variables. Les facteurs qui sont susceptibles de les modifier sont principalement la concentration et la nature de l'électrolyte, l'état physique et la masse moléculaire du polymère. Nous devons également mentionner l'irréversibilité du phénomène de dissolution de ce composé macromoléculaire, qui se traduit, dans nos expériences, par des écarts importants entre les valeurs déterminées en laissant gonfler le solide dans la solution saline, et celles que l'on obtient par précipitation d'une solution aqueuse du polyalcool par addition d'électrolyte. Une élévation notable de la température ne provoquant qu'une légère diminution de l'hydratation, nous avons toujours opéré à la température ambiante ( $18 \pm 2^\circ \text{C}$ ).

### Résultats expérimentaux.

*Hydratation de l'alcool polyvinylique dans les solutions de thiosulfate de sodium. Influence de la concentration de l'électrolyte.* — Afin d'effectuer une comparaison directe avec les résultats de G. Champetier<sup>(10)</sup> relatifs à la cellulose, nous avons étudié le comportement de l'alcool

polyvinylque solide dans les solutions de thiosulfate de sodium. Le polymère utilisé était un produit commercial (Rhodoviol H. S. 10) préalablement purifié par lavage à l'eau froide, de taux d'acétylation inférieur à 1 p. 100. Sa viscosité intrinsèque dans l'eau était à 25° C de  $102 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ .

La quantité d'eau liée décroît régulièrement lorsque la concentration du sel augmente. La courbe figurative présente deux paliers correspondant aux rapports :



**Hydratation de l'alcool polyvinylque dans des solutions aqueuses de sels différents. Influence de la nature de l'électrolyte.** — Une étude rapide de l'action des solutions salines sur l'alcool polyvinylque montre que certains sels, comme les thiocyanates, provoquent un gonflement important du polymère et accroissent notablement sa solubilité à froid. D'autres, au contraire, comme les sulfates, permettent de le reprécipiter à partir de sa solution aqueuse. Entre ces deux extrêmes, les thiosulfates, les acétates, les bromures ont une action moins caractérisée, ce qui nous a amené à les utiliser d'abord comme témoins <sup>(14)</sup> <sup>(15)</sup>.

**Cas d'un électrolyte ne provoquant pas d'augmentation sensible de la solubilité du polymère.** — Nous avons complété les résultats obtenus avec le thiosulfate de sodium par une série d'essais analogues utilisant successivement comme tiers corps, l'acétate d'ammonium, le bromure de potassium, le bromure de sodium et le bromure d'ammonium.

Système : Alcool polyvinylque-eau-acétate d'ammonium (fig. 3).

L'hydratation diminue lorsque la concentration en électrolyte augmente. Les valeurs trouvées sont inférieures à celles qui ont été déterminées dans des solutions de thiosulfate de même concentration moléculaire. Elles se rassemblent autour des trois rapports caractéristiques des hydrates :



et :



Système : Alcool polyvinylque-eau-bromure de potassium (fig. 3).

L'hydratation est encore plus faible que dans le cas précédent. La courbe de solvation présente deux paliers correspondant aux rapports :



Système : Alcool polyvinylque-eau-bromure de sodium (fig. 3).

<sup>(14)</sup> J. NÉEL, *C. R. Acad. Sci.*, 1950, **230**, 2188.

<sup>(15)</sup> G. CHAMPETIER et J. NÉEL, *J. Chim. phys.*, 1950, **47**, 708.

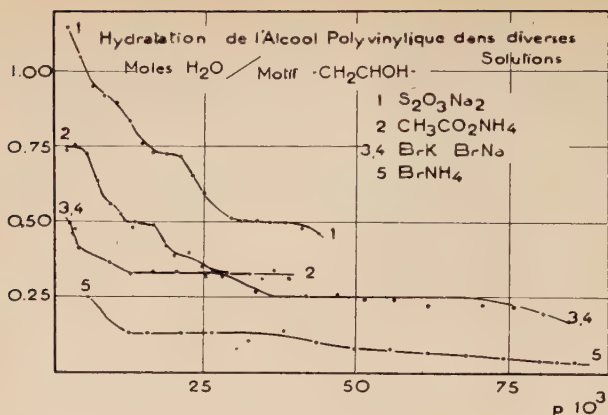


Fig. 3.

Les quantités d'eau liée sont très voisines de celles que l'on mesure en prenant comme témoin le bromure de potassium.

Système : Alcool polyvinylique-eau-bromure d'ammonium (fig. 3).

Les valeurs trouvées sont très faibles. Le tracé des droites de conjugaison ne fait apparaître aucune convergence nette.

*Cas d'un électrolyte provoquant une solubilisation notable du polymère.* — Nous avons étudié par la même méthode le comportement de l'alcool polyvinylique vis-à-vis des solutions de thiocyanates. L'expérience montre alors que le sel est fixé préférentiellement <sup>(16)</sup>.

Système : Alcool polyvinylique-eau-thiocyanate de potassium (fig. 4).

Fixation du Thiocyanate de Potassium par l'Alcool Polyvinylique

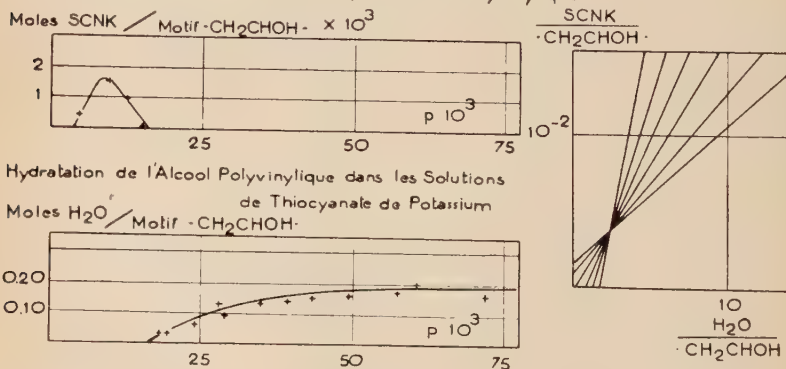


Fig. 4.

<sup>(16)</sup> J. NÉEL, *C. R. Acad. Sci.*, 1950, 230, 2293.



Dans les solutions diluées, il y a une légère fixation apparente d'électrolyte. Le phénomène s'inverse lorsque la concentration augmente. Les droites de conjugaison se resserrent autour d'un point situé à l'intérieur de la portion de plan limitée par les axes relatifs à l'eau et au sel.

Système : Alcool polyvinylique-eau-thiocyanate d'ammonium (fig. 5).

L'étude de la répartition du sel dans les deux phases met en évidence une fixation préférentielle de l'électrolyte par le polymère.

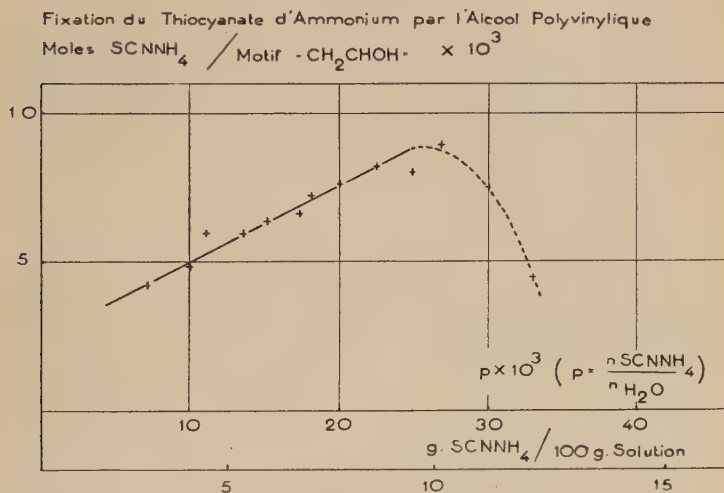


Fig. 5.

**Influence de l'état physique du polymère sur son hydratation.** — Les expériences précédemment décrites ayant été faites avec un produit commercial se présentant sous forme d'une poudre, nous avons préparé des échantillons de texture différente et de même masse moléculaire en procédant au filage du polymère déjà étudié sur un appareillage ordinairement utilisé pour la viscose, mis à notre disposition par le Comptoir des Textiles artificiels. L'opération a été réalisée en précipitant une solution aqueuse d'alcool polyvinylique, après passage à travers une filière multiple (60 trous de 7/100 de millimètre de diamètre), dans un bain concentré de sulfate d'ammonium titrant 360 g par litre et maintenu à 50° C. Le fil multiple, entraîné dans le milieu par un cylindre rotatif, était ensuite soumis à un étirage contrôlé entre deux rouleaux de même diamètre animés de vitesses angulaires différentes. Nous avons obtenu de cette façon une série d'échantillons filés correspondant à des étirages variables (tableau I).

TABLEAU I

Conditions de filage : Nature du polymère : Rhodoviol H. S. 10 purifié. Concentration du collodion : 15 p. 100. Viscosité du collodion : 50 poises (19° C). Débit à la filière : 6,4 cm <sup>3</sup> /minute. Température du bain de filage : 50° C.			
Numéro de l'échantillon	Concentration du bain de filage en sulfate d'ammonium	Etirage entre rouleaux	Vitesse d'extraction du fil du bain de filage
1	355 g/litre	100 p. 100	15 mètres/minute
2	»	100 »	10 »
3	»	200 »	10 »
4	»	300 »	10 »
5	»	350 »	10 »
6	250 g/litre	500 »	8,7 »

Un septième échantillon a été préparé à partir d'un polymère d'une autre source (Alvyl).

Viscosité du collodion à 15 p. 100 : 9,2 poises à 19° C.

7	350 g/litre	200 p. 100	10 mètres/minute
---	-------------	------------	------------------

Ceux-ci étaient ensuite lavés sous une tension suffisante pour que leur longueur reste constante, dans des mélanges eau-acétone (50 p. 100 en volume), de façon à éliminer le sulfate d'ammonium entraîné sans provoquer de modifications notables de leur texture. Les images de diffraction de rayons X des différents filaments obtenus (planche I) montrent que l'opération de filage ne modifie pas les caractéristiques cristallographiques du composé. Ce sont des diagrammes types de substance fibreuse, intermédiaires entre le cliché de Debye-Scherrer, caractéristique d'un produit microcristallin sans orientation préférentielle et le cliché que l'on obtient en faisant tourner un monocristal autour d'un de ses axes. Les taches de diffraction se situent sur des cercles dont on peut prévoir le diamètre en traçant le réseau réciproque de la maille cristallographique du polymère déjà établie par des études antérieures <sup>(17)</sup>. Le rayonnement X utilisé, émis par une anticathode de

<sup>(17)</sup> ROSE C. L. MOONEY, *J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 2828 ; C. W. BUNN, *Nature*, 1948, **161**, 929.





cuivre, étant simplement filtré, n'est pas assez monochromatique pour qu'il soit possible d'évaluer quantitativement la cristallinité de l'échantillon au sens de P. H. Hermans<sup>(18)</sup>, en comparant au microphotomètre les intensités des taches de diffraction et celle du fond continu. Néanmoins, il est possible de vérifier que la localisation de l'intensité diffusée en des points définis des cercles de Debye-Scherrer, qui peut être consi-

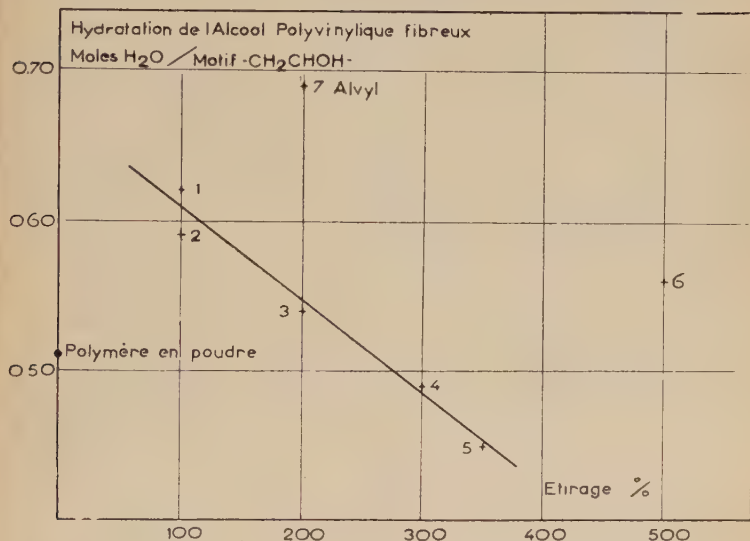


Fig. 6.

dérée comme caractéristique d'une forte orientation du milieu<sup>(19)</sup>, varie conformément à l'étrage subi au cours du filage. C'est pourquoi, toutes autres conditions étant identiques, nous garderons cette dernière variable pour caractériser l'échantillon.

L'hydratation des différents filaments a été mesurée en les opposant à des solutions de thiosulfate de sodium, dans des conditions de concentration où le polymère initial présentait une fixation d'eau préférentielle correspondant approximativement à 0,5 mole par groupe :



Les valeurs obtenues encadrent celle qui correspond au produit pulvérulent (fig. 6).

(18) P. H. HERMANS, *Physics and Chemistry of cellulose fibres*, Elsevier Publishing Company, Inc., New York, Amsterdam, London, Brussels, 1949, 262.

(19) M. POLANYI, *Z. Phys.*, 1921, 7, 149.



Néanmoins, elles mettent en évidence une relation entre l'hydratation et l'état physique du polymère dans la mesure où celui-ci est contrôlable. L'hydratation diminue régulièrement avec l'étirage (fig. 6). Il est assez curieux de constater que la quantité d'eau fixée par le produit en poudre prend une valeur moyenne, ce qui indique que l'orientation n'est pas le seul facteur qui intervient dans le phénomène. En particulier, la mesure relative à l'échantillon n° 6 qui a été filé avec un très fort étirage dans un bain peu concentré, conduit à une valeur plus élevée que ne le laisserait prévoir l'extrapolation de la courbe définie par les autres résultats. Ceci prouve que la relation entre l'étirage et l'orientation n'est définie que si la plasticité du filament au moment de l'opération l'est également.

De plus, nous avons pu mettre en évidence l'influence de la masse moléculaire en étudiant le comportement d'un échantillon d'Alvyl (Nobel française), dont le degré de polymérisation est nettement plus faible. L'hydratation est plus élevée que pour le Rhodoviol HS<sub>10</sub> filé dans des conditions identiques.

Hydratation de l'Alcool Polyvinyle dans les Solutions de Sulfate de Sodium

Moles H<sub>2</sub>O / Motif  $\cdot\text{CH}_2\text{CHOH}\cdot$

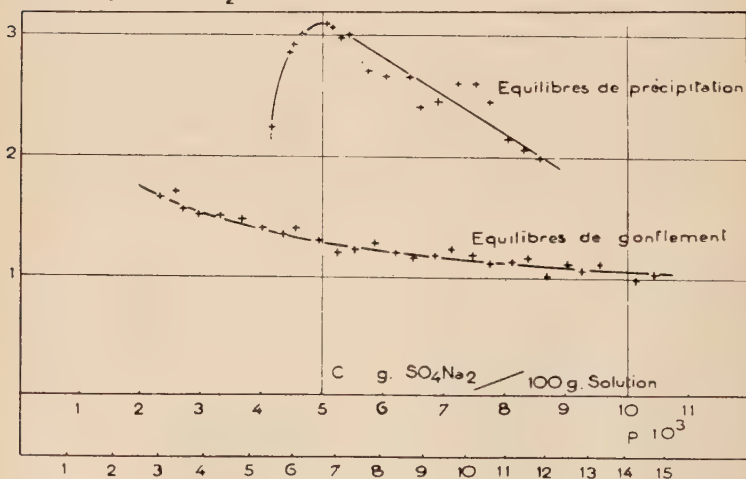


Fig. 7.

**Comparaison entre les états d'équilibre atteints par gonflement et par précipitation.** — Il découle de l'étude précédente que l'état physique du polymère a une influence non négligeable sur la valeur de l'hydratation déterminée par la méthode des restes. Or, celle-ci est applicable chaque fois qu'il est possible d'isoler deux phases dans un système ter-

naire, quel que soit le procédé utilisé pour provoquer leur séparation. Dans tous les cas étudiés jusqu'à présent, l'équilibre était atteint en laissant gonfler le polymère au contact de la solution électrolytique. Certains sels, comme les sulfates, diminuant la solubilité de l'alcool polyvinylique dans l'eau, permettent de reprécipiter le composé organique à partir d'une solution aqueuse. Dans ces conditions, il est possible d'atteindre l'équilibre entre la phase solide et la solution, soit par précipitation, soit par gonflement. Nous avons comparé les résultats obtenus par les deux méthodes appliquées au système ternaire : alcool polyvinylique-eau-sulfate de sodium (fig. 7). Cette expérience montre que les deux procédés conduisent à des évaluations nettement différen-

TABLEAU II

Action générale du sel	Nature du sel	Gonflement	Variation du gonflement avec la concentration de l'électrolyte	Modification de structure ou d'état physique	Hydratation	
Précipitant	$\text{SO}_4\text{Na}_2$	Gonflement croissant	↘ Diminue légèrement quand la concentration augmente.	Précipitation possible à partir d'une solution aqueuse du polymère.	↑ Hydratation croissante	
	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$		↘	Gonflement comparable au gonflement dans l'eau pure.		
	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$		↘			
	BrK		→	Fort gonflement.		
	BrNa		→	Fort gonflement. Légère solubilisation.		
	$\text{BrNH}_4$		↗			
	SCNK		↗	Solubilisation.	Légère fixation de SCNK.	
Solubilisant	$\text{SCNNH}_4$	↓	↗ Augmentation nette.	Fixation de $\text{SCNNH}_4$ .		

tes de la quantité d'eau liée; les valeurs atteintes par gonflement étant les plus faibles, tout en étant supérieures à celles qui avaient été déterminées en utilisant comme témoin le thiosulfate de sodium.

**Comportement macroscopique de l'alcool polyvinylique au contact de solutions salines.** — Nous avons réuni dans le tableau II toutes les indications concernant les modifications extérieures que le polymère subit au contact des différentes solutions salines expérimentées.

### Interprétation des résultats.

L'ensemble de nos résultats expérimentaux étant exposé, il reste à déterminer quelle est la nature de l'eau non solvante que nos mesures mettent en évidence. Son assimilation à de l'eau chimiquement liée pourrait sembler satisfaisante si l'hydratation ainsi évaluée restait constante dans un large domaine de variation des conditions extérieures (focalisation nette des droites de conjugaison, indépendante du témoin utilisé). Ce n'est pas le cas pour le polymère qui nous intéresse, qui présente une hydratation variant systématiquement avec de nombreux facteurs. D'autre part, tout schéma explicatif doit justifier le fait que le composé organique précipite précisément dans les milieux où sa solvation par l'eau est maximum.

Les valeurs trouvées sont suffisamment divergentes pour nous permettre de rejeter l'identification de l'eau non solvante à de l'eau chimiquement coordonnée aux fonctions réactives du polymère.

Nous pouvons également exclure toute interprétation fondée sur l'application de l'équation de Donnan à l'équilibre de gonflement de ce colloïde. La raison en est que cette structure ne contient ni groupes ionisables, ni fonctions susceptibles de le devenir par oxydation. En outre, nous avons vérifié que les résultats obtenus en dosant certains sels témoins par des réactions caractéristiques de leur anion et de leur cation, conduisaient à des valeurs qui ne différaient pas d'une quantité supérieure aux erreurs systématiques qu'il était possible d'envisager pour les méthodes analytiques utilisées.

Dans la recherche d'une interprétation des phénomènes, le point le plus important nous semble être d'expliquer la corrélation mise en évidence expérimentalement, d'une part, entre le pouvoir insolubilisant d'un électrolyte donné vis-à-vis du polyalcool et l'existence d'une quantité importante d'eau non solvante dans la phase solide, et, d'autre part, entre le pouvoir solubilisant d'un autre électrolyte et sa fixation apparente par le polymère.

Pouvoir précipitant		Pouvoir solvant	
SO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> NH <sub>4</sub> , BrK et BrNa, BrNH <sub>4</sub> ,		SCNK, SCNNH <sub>4</sub>	
Quantité croissante d'eau non solvante de l'électrolyte dans la phase solide		Fixation apparente de sel	

La classification que nous sommes amené à proposer a déjà été décrite. Elle est connue sous le nom de série de Hoffmeister <sup>(20)</sup> et rend compte du pouvoir gonflant des solutions salines minérales vis-à-vis d'un grand nombre de substances naturelles (bois, polypeptides). La liste généralement adoptée est :

Fluorures, sulfates, thiosulfates, acétates,  
chlorures, bromures, iodures, thiocyanates, perchlorates

Pouvoir gonflant croissant →

Cet ordre de succession étant le même quelle que soit la nature chimique du polymère hydrophile ayant servi à le définir, ceci conduit à exclure toute idée de spécificité dans ces phénomènes. Nous pouvons en dire autant de l'eau non solvante dont la quantité varie corrélativement.

D'autre part, des essais extrêmement simples permettent de se rendre compte que le comportement que nous avons décrit dans le cas de l'alcool polyvinylique est plus général que ne le laisseraient supposer des analogies limitées à la cellulose et au seul domaine de la physico-chimie macromoléculaire. L'addition de sulfate à une solution d'alcool *n*-propylique dans l'eau provoque une démixtion qui cesse si on ajoute du thiocyanate d'ammonium. L'expérience peut être reproduite avec d'autres alcools et avec d'autres solvants organiques miscibles à l'eau, comme l'acétone ou les esters méthyliques légers. Le phénomène n'est donc ni spécifique de la fonction alcool, ni lié à la nature macromoléculaire du composé vinylique.

L'analogie de comportement des systèmes polymère-eau-sel minéral et des systèmes liquide organique-eau-sel minéral se poursuit sur un plan semi-quantitatif. Il est possible de s'en rendre compte dans la mesure où les résultats numériques publiés concernant ces systèmes, suffisent au tracé d'un certain nombre de droites de conjugaison. Trois types de diagrammes ont été reconnus <sup>(21)</sup>.

PREMIER CAS. — Le liquide organique est miscible en toute proportion avec l'eau. L'électrolyte est précipitant (fig. 8).

Les sels précipitants sont généralement très peu solubles dans le solvant organique considéré. La courbe de démixtion coupe l'axe sel

<sup>(20)</sup> J. DUCLAUX et A. DURAND-GASELIN, *J. Chim. phys.*, 1938, **35**, 189 ; A. DURAND-GASELIN et J. DUCLAUX, *J. Chim. phys.*, 1940, **37**, 89 ; F. BOYER-KAWENOKI et J. DUCLAUX, *J. Chim. phys.*, 1947, **44**, 202 ; J. DUCLAUX, *J. Chim. phys.*, 1949, **46**, 401 ; M<sup>me</sup> DOBRY, *J. Chim. phys.*, 1953, **50**, 49 ; J. DUCLAUX et C. COHEN, *J. Chim. phys.*, 1953, **50**, 243.

<sup>(21)</sup> A. SEIDELL et W. F. LINKE, *Solubilities of inorganic and organic Compounds*, D. Van Nostrand Co., New York, 1952, Supplement to the third edition, p. 823.

minéral-liquide organique en un point  $\beta$  qui est toujours très proche du sommet A relatif à celui-ci. De ce fait, l'intersection du prolongement des droites de conjugaison avec l'axe eau-composé organique BA est intérieure à ce segment, et l'application de la méthode des restes à

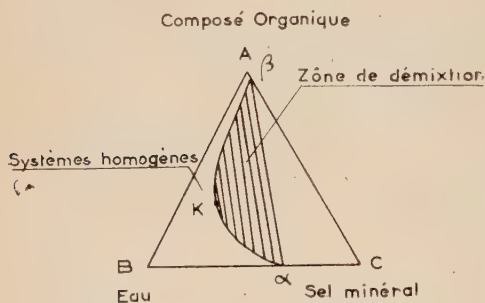


Fig. 8.

ces systèmes conduirait invariablement à conclure à une hydratation du produit organique. Celle-ci peut prendre des valeurs d'autant plus élevées que le point critique K est situé plus près du sommet relatif à l'eau. Les mélanges acétone-eau-sulfate de zinc et isopropanol eau-sel minéral précipitant<sup>(21)</sup> sont des exemples types de ce comportement. Dans ce

dernier cas, la distance qui sépare le sommet B relatif à l'eau, du point critique varie conformément à la série de Hoffmeister.

DEUXIÈME CAS. — Le liquide organique et l'eau sont partiellement miscibles. L'électrolyte est précipitant (fig. 9).

L'addition de sel provoque un élargissement de la zone de démixtion à partir des points  $\gamma$  et  $\delta$  représentant les solutions limites qui prennent naissance, à la température considérée, dans les mélanges eau-composé organique. La solubilité du sel dans le solvant organique étant faible, les droites de conjugaison coupent l'axe AB à l'intérieur du segment A $\gamma$ . Le composé organique fixe apparemment une quantité d'eau qui diminue lorsque la concentration du sel augmente, et qui reste toujours inférieure à la solubilité limite de l'eau dans le composé en question. Le système ternaire isobutanol-eau-chlorure de sodium présente un diagramme de ce type<sup>(21)</sup>.

Cette représentation est transposable sans modification aux polymères hydrophiles qui, au contact de l'eau, subissent un phénomène de gonflement limité. L'unique différence provient de la plus grande asymétrie de la zone de démixtion par rapport à la médiatrice du segment AB. Dans ce cas, en effet, le point  $\delta$  représente la faible solubilité du polymère dans l'eau et le point  $\gamma$  la composition du poly-

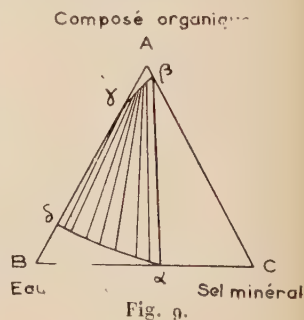


Fig. 9.



mère gonflé. Très exactement,  $\gamma$  et  $\delta$  correspondent aux deux points conjugués sur la courbe de Flory-Huggins <sup>(22)</sup> qui représente la variation d'enthalpie libre molaire partielle de l'eau en fonction de la variable de concentration dans le système binaire polymère-eau (fig. 10).

Le pouvoir solvant de l'eau vis-à-vis de l'alcool polyvinylique étant supérieur à son pouvoir solvant vis-à-vis de la cellulose, les points  $\gamma'$  et  $\delta'$  relatifs à celle-ci encadrent les points  $\gamma$  et  $\delta$  relatifs au premier. Le domaine de variation  $\Delta\gamma$  des valeurs possibles de l'hydratation est plus large pour le dérivé vinylique. Plus généralement, nous concluons que l'hydratation d'un polymère déterminée par application de la méthode des restes est d'autant plus faible et d'autant mieux définie que l'eau est un mauvais solvant pour ce composé. Corrélativement, la quantité d'eau non solvante

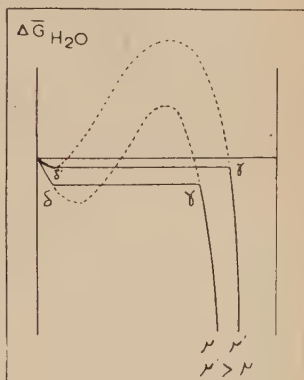


Fig. 10.

qui abaisse la concentration en eau de la solution limite  $\gamma$ , c'est-à-dire qui diminue le gonflement du polymère dans l'eau pure. Cette conclusion justifie les variations des valeurs trouvées en fonction de l'état physique du solide.

TROISIÈME CAS. — Le liquide organique et l'eau ne sont pas miscibles en toute proportion. Le sel est solubilisant (fig. 11).

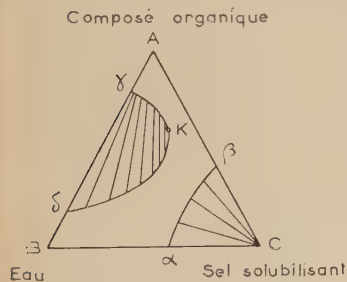


Fig. 11.

Les sels solubilisants sont généralement solubles dans les solvants organiques. L'addition de l'électrolyte se traduit par un élargissement de la zone de miscibilité. Les droites de conjugaison peuvent couper aussi bien le côté AB que le côté AC du triangle de représentation. Si le point critique K est suffisamment éloigné de  $\gamma$  sur la courbe binodale, les droites de correspondance cou-

pent le segment AC et l'application de la méthode des restes amène à

<sup>(22)</sup> P. J. FLORY, *J. chem. Phys.*, 1942, **10**, 51; P. J. FLORY et J. REHNER, *J. chem. Phys.*, 1943, **11**, 521; P. J. FLORY, *J. chem. Phys.*, 1945, **13**, 453; M. L. HUGGINS, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 1943, **44**, 431; M. L. HUGGINS, *J. Chim. phys.*, 1947, **44**, 9; R. L. SCOTT et M. MAGAT, *J. chem. Phys.*, 1945, **13**, 172.

conclure à une fixation croissante de sel par le composé organique. Dans le cas contraire, le diagramme peut présenter une apparence de focalisation à l'intérieur de l'angle BAC. Les deux possibilités correspondent précisément aux phénomènes expérimentaux mis en évidence dans l'étude des systèmes alcool polyvinylique-eau-thiocyanate d'ammonium, et alcool polyvinylique-eau-thiocyanate de potassium. Dans le domaine des composés à faible poids moléculaire, le système alcool isoamylique-eau-acide citrique est un exemple de ce comportement <sup>(21)</sup>.

Le rapprochement entre les systèmes que nous venons de citer et ceux que nous avons étudiés personnellement, montre qu'il peut être intéressant de considérer le composé macromoléculaire comme étant plus proche de l'état liquide que de l'état solide. Une des raisons qui justifient cette analogie est la faible rigidité mécanique des phases solides qui interviennent, ce qui les rend extensibles au même titre qu'une phase liquide dans un équilibre de démixtion. Ce parallélisme s'estompe lorsque le polymère présente une forte cohésion interne. Il est maximum quand on considère l'état coacervé.

Cette conclusion confirme celle qui nous avait été suggérée par l'examen des résultats de la méthode directe qui peuvent être interprétés en assimilant le phénomène à une dissolution de l'eau dans le composé macromoléculaire.

Le problème qui nous occupe est donc lié à celui du relargage des solutions aqueuses de liquides organiques par addition d'électrolyte. Il est encore possible de le généraliser en remarquant que la solubilité des gaz chimiquement inertes (gaz rares) <sup>(23)</sup> est plus faible dans les solutions aqueuses de sulfates, thiosulfates et chlorures que dans l'eau pure, l'efficacité comparée des différents sels conduisant à un ordre identique à la série de Hoffmeister. Il s'ensuit que les effets d'insolubilisation décrits et tous les phénomènes qui leur sont liés (évolution de la phase liquide organique dans un équilibre de démixtion et hydratation du polymère solide dans un équilibre de gonflement) ne peuvent être dus qu'à une cause très générale.

**Théorie de P. J. W. Debye.** — En 1927, P. J. W. Debye <sup>(24)</sup> s'est précisément attaché à l'interprétation théorique de la diminution de solubilité des gaz et de l'éther dans l'eau additionnée de certains sels. L'explication qu'il en donne consiste à considérer l'eau et le constituant non ionisable dissous comme un mélange de deux diélectriques dans lequel les ions de l'électrolyte, assimilés à des sphères uniformément électrisées en surface ou en volume, et électrostatiquement réductibles à leur centre, créent un champ intense. Dans ces conditions, l'énergie

---

<sup>(23)</sup> *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie* (Leipzig), Berlin Verlag Chemie GmbH, 1926, Edelgase, **4**, 213.

<sup>(24)</sup> P. J. W. DEBYE, *Z. phys. Chem.* (Leipzig), 1927, **130**, 56.

libre est la somme de deux termes principaux : l'énergie libre de mélange et l'énergie libre électrostatique. Cette dernière correspond à une densité énergétique  $\frac{\varepsilon h^2}{8\pi}$  en tout point où le module du champ électrique est  $h$  et où la constante diélectrique du milieu est  $\varepsilon$ . Si la solution est assez diluée pour qu'on puisse considérer l'action d'un ion unique dans une certaine portion de l'espace, le champ créé par cet ion à une distance  $r$  est  $h = \frac{ze}{\varepsilon r^2}$ ,  $z$  étant la valence de l'ion et  $e$  la charge élémentaire. A cette même distance, l'expression de la densité d'énergie électrique est :

$$\frac{\varepsilon}{8\pi} \left( \frac{ze}{\varepsilon r^2} \right)^2 = \frac{1}{8\pi} \frac{1}{\varepsilon} \frac{z^2 e^2}{r^4}.$$

Cette relation montre que la densité d'énergie peut être très élevée à proximité des ions de faible rayon. L'évolution naturelle d'un système l'entraînant vers son niveau d'énergie minimum, celui-ci réagira de façon à rendre la constante diélectrique maximum dans les régions où le champ est le plus intense, c'est-à-dire au voisinage des ions. En d'autres termes, le constituant ayant la plus forte constante diélectrique se concentrera autour des charges. Il s'établira un équilibre avec le phénomène de diffusion. Dans une solution hydro-organique, la constante diélectrique de l'eau étant toujours la plus élevée, les ions vont s'entourer d'une couche riche en eau. Si nous fixons notre attention sur un référentiel lié à l'un d'eux et se déplaçant avec lui, la concentration en composé organique augmentera avec la distance à l'origine. Il revient au même de dire que la présence de l'électrolyte dans la solution a rendu une partie de l'eau « non solvante » vis-à-vis du composé organique, et que la solubilité de celui-ci a diminué d'autant. Un raisonnement symétrique, consistant à échanger les rôles des ions et du polymère, permet de concevoir, dans les régions surconcentrées en produit organique, l'existence d'une eau « non solvante » de l'électrolyte. Si la quantité de sel est suffisante pour entraîner une démixtion ou une précipitation, la phase organique sera enrichie en eau. Le composé précipité présentera une hydratation lorsqu'il sera étudié par la méthode des restes.

L'exposé mathématique de P. J. W. Debye développe plus rigoureusement cette idée directrice.

L'énergie contenue dans un volume  $V$  autour d'un ion monovalent est :

$$\Psi = \int_V \left[ n_1(\varphi_1 + kT \text{ Log } c_1) + n_2(\varphi_2 + kT \text{ Log } c_2) + \frac{e^2}{8\pi r^4} \frac{1}{\varepsilon} \right] dv. \quad (1)$$

$n_1$  = nombre de molécules du constituant diélectrique 1 par unité de volume,

$n_2$  = nombre de molécules du constituant diélectrique 2 par unité de volume,

$$c_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, c_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2},$$

$\varphi_1$  = énergie apportée par une molécule de constituant 1,

$\varphi_2$  = énergie apportée par une molécule de constituant 2,

avec les conditions :

$$\int_{\Delta} n_1 dv = N_1 \quad \int_V n_2 dv = N_2$$

$$n_1 v_1 + n_2 v_2 = 1.$$

$N_1$  et  $N_2$  étant les nombres de molécules des deux types contenues dans le volume  $V$ ,

$v_1$  et  $v_2$  étant les volumes moléculaires.

La répartition des deux réactifs en fonction de la distance au centre de l'ion pris comme origine est définie par la condition  $d\Phi = 0$  et en introduisant les valeurs limites  $(c_1)_0$  et  $(c_2)_0$  des concentrations des deux réactifs dans les régions où le champ électrostatique est faible (loin de l'ion) :

$$v_2 \text{Log} \frac{c_1}{(c_1)_0} - v_1 \text{Log} \frac{c_2}{(c_2)_0} = \frac{e^2}{8\pi\kappa T} \frac{1}{\varepsilon^2} \left[ v_2 \frac{\partial \varepsilon}{\partial n_1} - v_1 \frac{\partial \varepsilon}{\partial n_2} \right] \frac{1}{r^4} \quad (2)$$

avec :

$$c_1 + c_2 = (c_1)_0 + (c_2)_0 = 1.$$

Cette relation montre que le constituant qui a la plus forte constante diélectrique se rassemble autour des charges. Si le constituant 1 répond à cette condition :

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial n_1} > 0 \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial n_2} < 0 \quad c_1 > (c_1)_0.$$

Le système (2) peut être explicité en faisant certaines approximations valables pour des valeurs faibles de  $c_2$  et en supposant une variation linéaire de la constante diélectrique en fonction de la fraction molaire :

$$c_2 = (c_2)_0 \exp. (-l^4/r^4) \quad (3)$$

$l$  étant une longueur caractéristique définie par :

$$l^4 = \frac{e^2 V_1}{8\pi R T} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1^2}$$

$R$  = constante des gaz,

$V_1$  = volume molaire du constituant 1,

$\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$  = constantes diélectriques des composés 1 et 2.

Ces résultats sont généralisables à un ion de valence  $z$  en prenant comme valeur de  $l$  :

$$l^4 = \frac{z^2 e^2 V_1}{8\pi R T} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1^2}.$$

La concentration du réactif organique augmentant dans les régions

éloignées des centres ioniques, le seuil de précipitation peut y être atteint. La diminution consécutive de solubilité est :

$$\frac{s}{s_0} = 1 - \frac{4}{3} \pi l^3 \rho \Theta. \quad (4)$$

$s_0$  = solubilité dans l'eau pure,

$s$  = solubilité dans la solution saline contenant  $p$  ions par  $\text{cm}^3$ ,

$\Theta$  étant une fonction du rayon moyen  $a$  des ions considérés et de la longueur caractéristique  $l$  :

$$\Theta = \frac{3l}{a} \left[ 1 - \frac{1}{2!} \frac{l}{a} \left( \frac{l}{a} \right)^2 + \frac{1}{3!} \frac{l}{a} \left( \frac{l}{a} \right)^3 \dots \right].$$

TABLEAU III

$l/a$	0	0,50	1,00	1,50	2,00	$\infty$
H	0	1,49	2,75	3,33	3,50	3,63

L'effet d'insolubilisation provoqué par un mélange d'électrolytes dont les ions ont des charges  $z_i$  et des rayons  $a_i$  peut être calculé si ces derniers sont suffisamment grands pour qu'on puisse réduire la fonction  $\Theta$  à son premier terme :

$$\frac{s}{s_0} = 1 - K \sum_i \frac{\rho_i z_i^2}{a_i} \quad K > 0. \quad (5)$$

Si les rayons ioniques sont du même ordre de grandeur :

$$\frac{s}{s_0} = 1 - K' \Gamma,$$

$\Gamma$  étant la force ionique.

Cette dernière relation devient, pour les solutions diluées :

$$\log s = \log s_0 - K'' \Gamma \quad K'' > 0. \quad (6)$$

APPLICATION DE LA THÉORIE DE P. J. W. DEBYE A L'INTERPRÉTATION DES DIAGRAMMES D'ÉQUILIBRE : ALCOOL POLYVINYLIQUE-EAU-SEL MINÉRAL. — La seule hypothèse faite par P. J. W. Debye concernant le gaz ou le composé organique étant l'assimilation de celui-ci à un diélectrique, il est concevable d'appliquer le même raisonnement à l'alcool polyvinylique. Une modification doit cependant être introduite pour tenir compte de la différence de taille entre les molécules d'eau et les macromolécules organiques. Il suffit de remplacer le terme classique de l'entropie de mélange  $kT \log c$  par le terme de Flory-Huggins<sup>(22)</sup> valable pour des



solutions de polymères et qui, en première approximation, peut être pris égal à  $kT \log v$ ,  $v$  étant la fraction en volume; le développement du calcul conduit aux mêmes conclusions <sup>(24)</sup>.

Dans ces conditions, il est possible de se représenter le mécanisme de la précipitation de l'alcool polyvinylique par un électrolyte à l'aide d'une image simple. Si nous dispersons des ions dans une solution aqueuse du polyalcool dont la constante diélectrique est inférieure à celle de l'eau, celle-ci va être attirée préférentiellement par les charges, et le composé organique va se concentrer dans les régions éloignées des centres ioniques. Or, l'augmentation de concentration d'une solution binaire d'un composé macromoléculaire ne conduit pas à la précipitation de celui-ci sous une forme bien définie, comme c'est le cas pour un cristalloïde, mais à la séparation d'une masse gonflée qui peut rester en équilibre avec une solution diluée du polymère. La justification théorique d'un tel comportement a été donnée par P. J. Flory, M. L. Huggins, R. L. Scott et M. Magat <sup>(22)</sup>. La raison en est que la variation d'enthalpie libre molaire partielle du solvant dans un système binaire polymère-solvant est une fonction du troisième degré de la fraction en volume du polymère dissous. Lorsque les coefficients de cette fonction sont tels qu'elle présente un maximum et un minimum, il est possible de trouver, pour certaines valeurs du potentiel chimique du solvant, trois valeurs correspondantes de la concentration. La valeur médiane étant écartée par des considérations de variance, il reste à conclure que deux phases peuvent coexister, l'une riche en solvant, et l'autre riche en polymère, qui correspond au solide gonflé.

A partir d'une certaine concentration en électrolyte, le rapport polymère/eau en un point du système devient suffisant pour que la seconde phase se sépare. Il apparaît un précipité gonflé, riche en eau puisqu'il prend naissance dans les régions de la solution qui sont éloignées des centres ioniques. L'application de la méthode des restes à cet équilibre conduit à évaluer une hydratation du polymère et met expérimentalement en évidence les inégalités de concentration prévues par l'analyse de P. J. W. Debye.

Dans la mesure où la solubilité du polymère dans la solution surnageante devient faible, le potentiel chimique de l'eau y est principalement défini par l'activité de l'électrolyte. La quantité d'eau « non solvante » déterminée par nos expériences correspond donc approximativement à l'intersection de la courbe de Flory-Huggins avec la droite horizontale dont la position traduit l'abaissement du potentiel chimique de l'eau, provoqué par la présence du sel.

Le raisonnement que nous venons de présenter permet de justifier les résultats expérimentaux exposés dans la première partie de ce travail, et qui concernent les sels non solubilisants.

---

<sup>(24)</sup> J. NÉEL, *J. Chim. phys.*, 1957, **54**, 768.

**INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE L'ÉLECTROLYTE SUR L'HYDRATATION DU POLYMÈRE.** — L'abaissement de potentiel chimique de l'eau étant d'autant plus important que la concentration de l'électrolyte est élevée, la forme générale de la branche terminale de la courbe représentant la fonction de Flory-Huggins indique que l'hydratation est une fonction décroissante de la force ionique.

**INFLUENCE DE LA NATURE DU POLYMÈRE.** — En fonction du pouvoir solvant de l'eau vis-à-vis du polymère, évalué par le facteur  $\frac{1}{2} - \mu$  de Huggins, les courbes représentatives s'enveloppent dans l'ordre indiqué par la figure 10. Il s'ensuit que l'hydratation peut varier dans un domaine d'autant plus large que l'eau est un meilleur solvant pour le composé macromoléculaire étudié.

**INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ÉLECTROLYTE.** — Le fait que l'hydratation, mesurée dans des conditions de concentration molaire définies, diffère avec la nature du sel utilisé comme témoin, s'explique en remarquant que l'influence d'un électrolyte dissous sur l'activité du solvant ne dépend pas que de sa concentration, mais également de son coefficient d'activité dans les conditions considérées. Les sels ayant les coefficients d'activité les plus faibles <sup>(25)</sup> indiquent les hydratations les plus élevées.

**INFLUENCE DE L'ÉTAT PHYSIQUE DU POLYMÈRE : ORIGINE DES DIFFÉRENTS RÉSULTATS OBTENUS PAR GONFLEMENT ET PAR PRÉCIPITATION.** — Le coefficient  $\mu$  de Huggins, qui définit le comportement d'un système binaire polymère-solvant, est généralement évalué par l'étude physico-chimique des solutions du composé macromoléculaire dans le solvant en question (pente de la droite représentant les variations de la pression osmotique réduite  $\pi/c$  en fonction de la concentration). En principe, il est également possible de le mesurer en déterminant l'équilibre de gonflement du polymère dans ce même solvant. En plus de la difficulté expérimentale que présente cette dernière opération, il est remarquable que les résultats obtenus sont différents lorsqu'on laisse gonfler le polymère dans le solvant ou lorsqu'on le précipite par évaporation. Les valeurs de  $\mu$  établies dans le premier cas sont plus élevées. Cet écart traduit l'irréversibilité du phénomène de dissolution du colloïde, les forces intermoléculaires s'exerçant au maximum entre les chaînes du polymère pris initialement dans son état solide le plus condensé.

Dans la mesure où, comme nous l'avons montré, l'hydratation de l'alcool polyvinylique déterminée par nos expériences, est liée au gon-

<sup>(25)</sup> R. H. STOKES, *Trans. Farad. Soc.*, 1948, **44**, 295 ; R. LOCHET, *Ann. Phys.*, 1953, **8**, 30 ; H. S. HARNED et C. C. CRAWFORD, *J. amer. chem. Soc.*, 1937, **59**, 1903 ; J. N. PEARCE et H. C. ECKSTROM, *J. amer. chem. Soc.*, 1937, **59**, 2689.

flement de ce colloïde placé au contact de l'eau, il n'y a rien d'anormal à ce que les valeurs trouvées diffèrent suivant la méthode utilisée pour atteindre l'équilibre (gonflement ou précipitation), et avec l'état de cohésion interne du polymère (variation avec l'étirage). Il est également naturel de penser que la quantité d'eau non solvante déterminée par précipitation correspond à une valeur de  $\mu$  que l'on peut espérer assez voisine de celle que l'on mesure par des études en solution. Nous avons essayé de nous rendre compte si cette prévision se vérifiait dans le cas des équilibres de précipitation dans les solutions de sulfate de sodium. La courbe d'hydratation (fig. 7) présente une partie ascendante relative aux systèmes où l'insolubilisation du composé organique n'est que partielle, qui est suivie d'une décroissance régulière dans les solutions plus concentrées en sel minéral. Les valeurs faibles trouvées dans les solutions diluées s'expliquent par le fait que le composé macromoléculaire qui reste en solution provoque une diminution supplémentaire du potentiel chimique de l'eau. Considérant la solution de concentration  $p = 7 \cdot 10^{-3}$  pour laquelle la solubilité du polymère devient faible, et où l'hydratation mesurée est de 3 moles par groupe monomère (fraction pondérale du polymère = 0,449, fraction en volume, calculée en prenant comme densité 1,58 : 0,284), il est possible de calculer le coefficient  $\mu$  correspondant, en identifiant les deux expressions du potentiel chimique de l'eau dans les deux phases qui s'équilibrent :

$$\Delta \bar{G}_1 = RT \operatorname{Log} (1 - \gamma_{\pm} x), \quad (7)$$

$$\Delta \bar{G}_1 = RT \left[ -\frac{v_2}{n} + \left( \mu - \frac{1}{2} \right) v_2^2 - \frac{1}{3} v_2^3 \right]. \quad (8)$$

$x$  étant la fraction molaire du sel dans la solution en équilibre est pratiquement égale à  $p$ .

$\gamma_{\pm}$  est le coefficient d'activité moyen de l'électrolyte dans les conditions de concentration considérées (0,295).

$v_2$  est la fraction en volume du polymère.

$n$  est le degré de polymérisation. Celui-ci étant très élevé, le premier terme devient négligeable pour des valeurs suffisamment grandes de  $v_2$ .

Le calcul conduit au résultat  $\mu = 0,57$ .

Une étude osmométrique sur le même produit a donné comme valeur  $\mu = 0,49$ . La différence entre les deux valeurs est due à la solubilité résiduelle de l'alcool polyvinylique dans le milieu considéré, et à l'irréversibilité du phénomène étudié qui se manifeste dès le début de la précipitation.

Nous concluons donc que la théorie électrostatique de P. J. W. Debye concernant l'influence capitale du champ électrique ionique sur les équilibres de solubilité dans un système ternaire constitué d'un électrolyte et de deux composés assimilables à des diélectriques, peut être considérée comme une base de départ intéressante dans l'analyse du

comportement d'un système polymère-sel minéral précipitant-eau. En particulier, elle justifie d'une façon satisfaisante le fait que le pouvoir précipitant d'un électrolyte vis-à-vis de l'alcool polyvinylique est maximum lorsque la quantité d'eau non solvante mise en évidence par la méthode des restes est également maximum. L'application de cette dernière méthode permet de matérialiser expérimentalement les variations locales de concentration des deux diélectriques, prévues par P. Debye en considérant d'une façon abstraite un système de référence lié à un ion.

**Interprétation de la solubilité de l'alcool polyvinylique dans les solutions de thiocyanates.** — Dans l'expression qui relie la solubilité à la force ionique prévue par P. Debye :

$$\frac{s}{s_0} = 1 - K' T$$

la constante  $K'$  est toujours positive dans le cas d'une solution aqueuse d'un composé organique. L'addition de sel minéral doit toujours provoquer une diminution de solubilité du polymère, accompagnée d'une hydratation apparente du solide précipité.

Les résultats que nous avons obtenus dans le cas des thiocyanates démentent cette conclusion. Les effets y sont inversés. Il y a solubilisation et fixation apparente de sel. Ceci nous amène à penser que l'hypothèse fondamentale de P. J. W. Debye n'est plus vérifiée dans le cas de ces électrolytes. Les forces d'interaction entre les ions et les molécules neutres constituant le système ne sont plus de nature purement électrostatique.

Nous pouvons préciser cette idée en considérant la signification chimique de la constante diélectrique dans un milieu isotropé. Imaginons le champ  $\vec{h}$  créé en un point P par un ion placé dans un diélectrique. Si, en ce point, la valeur  $\vec{b}$  de l'induction électrique est dans un rapport  $\epsilon$  avec celle du champ inducteur  $\vec{h}$ , c'est qu'à ce dernier se superpose, dans le cas d'un milieu dont les molécules ont un moment dipolaire, un double effet parasite. Le premier est dû à l'orientation des dipôles permanents des molécules dans le champ créé par l'ion ; le second est lié à l'apparition d'un moment dipolaire supplémentaire induit dans chaque molécule et provoqué simultanément par sa déformation géométrique (moment dipolaire induit atomique) et sa conductivité interne (moment dipolaire induit électronique). Ces deux effets sont à l'origine de forces d'attraction entre l'ion et les molécules neutres, qui dérivent de fonctions potentielles permettant d'évaluer de façon univoque l'énergie qu'il faut fournir au système pour placer les différentes particules constituantes dans une situation relative déter-



minée. Ces forces sont précisément celles qui sont définies chimiquement sous le nom de forces d'orientation de Keeson, et de forces d'induction de Debye.

Du point de vue chimique, le raisonnement de P. J. W. Debye, qui ne fait intervenir que les constantes diélectriques, suppose implicitement que les interactions qui s'exercent entre les ions d'une part, et les molécules d'eau et de polymère d'autre part, sont uniquement des forces d'orientation et d'induction. Celles-ci sont vraisemblablement les plus importantes dans le cas d'un électrolyte précipitant qui présente le comportement prévu, mais l'analyse de l'action d'un sel solubilisant doit faire intervenir une énergie d'une autre nature.

L'hypothèse de l'existence d'une liaison de coordinence entre un électrolyte dont les ions sont saturés électroniquement et l'alcool polyvinylique nous paraît très peu fondée. Cette idée nous conduirait à prévoir une spécificité d'action vis-à-vis de composés organiques possédant des fonctions chimiques déterminées, ce qui est en contradiction avec nos conclusions antérieures. D'autre part, les édifices coordonnés présentent une certaine stabilité en solution et devraient être à l'origine de modifications extrêmement nettes du spectre d'absorption des particules participantes. Nous n'avons fait aucune constatation de ce genre. Il nous semble plus justifié d'expliquer la solubilisation du polymère en tenant compte des forces résiduelles qui ont été négligées par P. J. W. Debye, c'est-à-dire des forces de dispersion de London.

***Théorie de Bockris, Bowler-Reed et Kitchener.*** — Une tentative d'interprétation de ce genre a été faite par Bockris, Bowler-Reed et Kitchener pour justifier l'accroissement de solubilité de l'acide benzoïque dans les solutions aqueuses d'iodure de tétra-alcoyl ammonium. Ces auteurs <sup>(26)</sup> déterminent la variation d'énergie libre qui accompagne le remplacement d'une molécule d'eau par le volume correspondant de constituant organique en un point situé à une distance  $r$  d'un ion. Ils envisagent, dans cette transformation, les travaux des forces qui s'exercent entre l'ion et les molécules neutres, et qui appartiennent aussi bien au groupe des forces d'orientation et de polarisation, qu'à celui des forces de dispersion ; chacun d'eux étant calculable, puisque ces trois types d'interaction dérivent de fonctions potentielles connues. La somme des deux premiers potentiels peut être évaluée à l'aide d'une fonction unique valable pour les constituants polaires et non polaires, à condition de tenir compte dans le premier cas de la valeur moyenne de la projection du moment dipolaire permanent sur la direction du champ inducteur. Ceci se traduit par le remplacement de la polarisabilité  $\alpha$  par la

---

<sup>(26)</sup> BOCKRIS, BOWLER-REED et KITCHENER, *Trans. Farad. Soc.*, 1951, **47**, 184.



polarisabilité totale  $p$  qui est liée à la constante diélectrique statique  $\epsilon$  du constituant dipolaire intéressé <sup>(27)</sup> :

$$p = \frac{(\epsilon - 1)M}{(\epsilon + 2)\rho N} \frac{3}{4\pi}. \quad (9)$$

$M$  = masse moléculaire.

$\rho$  = densité.

$N$  = nombre d'Avogadro.

A partir de la variation énergétique calculée, l'équation de Maxwell-Boltzmann permet d'évaluer la concentration des deux constituants diélectriques en fonction de la distance à l'ion :

$$\frac{c_2}{(c_2)_0} = 1 + \frac{\left(p_2 - p_1 \frac{v_2}{v_1}\right) \epsilon^2 e^2}{2 \epsilon^2 kT} \cdot \frac{1}{r^6} + \frac{\lambda_{02} - \lambda_{01} \frac{v_2}{v_1}}{kT} \frac{1}{r^6}. \quad (10)$$

$c_2$  = concentration du constituant organique à la distance  $r$  de l'ion.

$(c_2)_0$  = concentration du constituant organique loin de l'ion.

$v_1, v_2$  = volumes moléculaires des deux constituants diélectriques.

$\lambda_{01}, \lambda_{02}$  = coefficients des fonctions potentielles de London, l'indice zéro se rapportant à l'électrolyte :

$$(U_L)_{01} = -\frac{\lambda_{01}}{r^6}.$$

L'équation (10) fait apparaître séparément dans ses deux derniers termes le rôle de l'effet Keeson-Debye et celui de l'effet London dans la répartition des constituants non chargés par rapport aux centres ioniques. Dans le cas où le second est négligeable, les conclusions sont manifestement les mêmes que celles de la théorie de P. J. W. Debye, puisque les polarisabilités totales varient dans le même sens que les constantes diélectriques statiques.

La variation consécutive de solubilité du composé organique est :

$$\frac{s_2 - (s_2)_0}{(s_2)_0} = \frac{2\pi e^2 N}{1000 \epsilon^2 kT} \left( p_2 - p_1 \frac{v_2}{v_1} \right) \left( \frac{m \epsilon^2}{a} + \frac{m' \epsilon'^2}{a'} \right) + \frac{4\pi N}{3000 kT} \left( \lambda_{02} - \lambda_{01} \frac{v_2}{v_1} \right) \frac{m}{a^3} + \frac{4\pi N}{3000 kT} \left( \lambda'_{02} - \lambda'_{01} \frac{v_2}{v_1} \right) \frac{m'}{a'^3} \quad (11)$$

$m, m'$  = concentrations en ions-grammes par litre des deux types d'ions de l'électrolyte considéré, de valence  $z$  et  $z'$ , et de rayons  $a$  et  $a'$ .

$\lambda_{02}, \lambda_{01}, \lambda'_{02}, \lambda'_{01}$  = coefficients des fonctions potentielles de London entre les ions et les molécules d'eau et de composé organique.

Le premier terme traduit l'effet Keeson-Debye, le second l'effet London dû aux anions, et le troisième l'effet London dû aux cations.

<sup>(27)</sup> W. A. WATERS, *Physical aspects of organic Chemistry*, Fourth Edition, Routledge and Kegan Paul Limited, London, p. 78.

Les relations (10) (11) montrent que les prévisions de la théorie électrostatique de P. J. W. Debye peuvent être considérablement modifiées si les forces de dispersion deviennent grandes. Ceci dépend des valeurs relatives des coefficients  $\lambda_{02}$  et  $\lambda_{01}$  d'une part,  $\lambda'_{02}$  et  $\lambda'_{01}$  d'autre part. L'analyse quantitative du phénomène exige la connaissance de ces valeurs. Les résultats théoriques de London et de Lennard-Jones ne concernent généralement que des systèmes simples formés d'un seul type de particules. Ils ont été étendus à des ensembles plus complexes<sup>(28)</sup> et l'expression généralement proposée pour le coefficient  $\lambda_{ij}$  qui rend compte des interactions de dispersion entre des particules différentes désignées par les indices  $i$  et  $j$  est :

$$\lambda_{ij} = \frac{3}{2} h \frac{\nu_i \alpha_i \nu_j \alpha_j}{\varepsilon_0^2 [\nu_i + \nu_j]} \quad (12)$$

$\alpha_i, \alpha_j$  = polarisabilités des particules.

$\nu_i, \nu_j$  = fréquences caractéristiques des particules liées à leur énergie d'ionisation par la relation de Planck :

$$E_j = h\nu_j.$$

Les deux derniers termes de la relation (11) peuvent être rassemblés en faisant intervenir les fréquences caractéristiques moyennes des ions et des molécules :

$$\frac{s_2 - (s_2)_0}{(s_2)_0} = \frac{2\pi e^2 N}{1000 \varepsilon_0^2 kT} \left( p_2 - p_1 \frac{\nu_2}{\nu_1} \right) \left( \frac{m z^2}{a} + \frac{m' z'^2}{a'} \right) + \frac{2\pi N}{1000 \varepsilon_0^2 kT} \frac{h \bar{\nu}_0 \nu}{\nu_0 + \nu} \left[ \alpha_2 - \alpha_1 \frac{\nu_2}{\nu_1} \right] \left[ \frac{m \alpha_0}{a^3} + \frac{m' \alpha'_0}{a'^3} \right] \quad (13)$$

Les grandeurs surlignées étant des grandeurs moyennes relatives aux ions (indice zéro) et aux molécules.

RÔLE ANTAGONISTE DES FORCES DE KEESON-DEBYE ET DES FORCES DE LONDON DANS LA VARIATION DE SOLUBILITÉ DES COMPOSÉS ORGANIQUES DANS LES SOLUTIONS SALINES AQUEUSES : APPLICATION A L'ALCOOL POLYVINYLIQUE. — Pour un électrolyte déterminé dont nous supposons les ions de même valence, la relation (13) devient :

$$\frac{1}{m} \frac{s_2 - (s_2)_0}{s_2} = K \left[ p_2 - p_1 \frac{\nu_2}{\nu_1} \right] + K' \left[ \sigma_2 - \sigma_1 \frac{\nu_2}{\nu_1} \right], \quad (14)$$

$K$  et  $K'$  étant deux constantes positives.

Les grandeurs  $p_1$  et  $p_2$  variant dans le même sens que les constantes diélectriques statiques  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$ , à volume égal la polarisabilité totale d'un

(28) J. A. A. KETELAAR, *Chemical Constitution*, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, Houston, New York, London, 1953, p. 330.

composé organique est toujours inférieure à celle de l'eau. Le premier terme est négatif. Les forces de Keeson-Debye sont à l'origine d'une insolubilisation de l'alcool polyvinylique.

Les polarisabilités  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  sont liées aux constantes diélectriques en haute fréquence (l'inertie des molécules et des groupes polaires s'opposant à leur orientation), et par suite aux indices de réfraction limites <sup>(27)</sup> :

$$\alpha = \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \frac{M}{\rho} \frac{3}{4\pi N} = \frac{3}{4\pi N} R_\infty, \quad (15)$$

$R_\infty$  étant la réfraction moléculaire limite.

Cette caractéristique est une fonction additive des propriétés atomiques. La comparaison des réfractions atomiques des différents éléments montre, qu'à volume égal, un composé carboné a une polarisabilité supérieure à celle de l'eau <sup>(29)</sup> :

$$\begin{aligned} (R_\infty)_C &= 2,5; \\ (R_\infty)_O &= 1,5; \\ (R_\infty)_H &= 1,0. \end{aligned}$$

Il s'ensuit que le second terme de la relation (14) est toujours positif. Les forces de dispersion augmentent la solubilité de l'alcool polyvinylique.

L'effet total est lié à l'ordre de grandeur comparé des deux phénomènes antagonistes. Il en sera de même de la possibilité de mettre en évidence une fixation d'eau ou d'électrolyte par le polymère, la relation (10) pouvant prendre la forme :

$$\frac{c_2}{(c_2)_0} = 1 + K'' \left( p_2 - p_1 \frac{v_2}{v_1} \right) + K''' \left( \alpha_2 - \alpha_1 \frac{v_2}{v_1} \right), \quad (16)$$

$K''$  et  $K'''$  étant deux constantes positives.

INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ÉLECTROLYTE. — L'expression (13) permet de justifier l'action précipitante ou gonflante de certains sels minéraux. Les ions simples qui dérivent d'un élément par extraction ou introduction d'un électron peuvent être assimilés grossièrement à des sphères conductrices. La polarisabilité est alors égale au cube du rayon :

$$\frac{s_2 - (s_2)_0}{(s_2)_0} = -A \left[ \frac{m\varepsilon^2}{a} + \frac{m'\varepsilon'^2}{a'} \right] + \frac{B_{20}}{\nu + \nu_0} (m + m'), \quad (17)$$

A et B étant deux constantes positives.

Pour un polymère déterminé, le pouvoir solubilisant d'un électro-

<sup>(29)</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Physikalische-chemische Tabellen Fünfte umgearbeitete und vermehrte Auflage*, Verlag von Julius Springer, Berlin, Zweiter Band, 1923, p. 985.

lyte est lié à l'énergie d'ionisation moyenne  $h\nu_0$ , au rayon et à la valence des ions constitutifs.

Des valeurs numériques assez complètes concernant ces grandeurs ont été publiées pour la série des halogénures alcalins <sup>(30)</sup>. Elles permettent de justifier, pour ces sels, l'existence d'une série lyotrope bien caractérisée par rapport aux anions. Ceci est rendu possible parce que les énergies d'ionisations des particules  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  et  $I^-$  sont très voisines. La variation de solubilité du composé organique est alors principalement conditionnée par le rayon anionique  $\alpha$  :

$$\frac{1}{m} \frac{s_2 - (s_2)_0}{(s_2)_0} = -\Lambda \left[ \frac{1}{\alpha} - \alpha \right] + \beta,$$

$\alpha$  et  $\beta$  étant deux constantes positives :



Au contraire, les énergies d'ionisation des cations variant dans des limites plus larges et en sens inverse des rayons ioniques, les valeurs absolues des deux termes de l'équation de solubilité (17) augmentent simultanément et il n'est plus possible de prévoir un ordre bien caractérisé indépendant du composé organique étudié. Effectivement, les séries expérimentales publiées diffèrent légèrement <sup>(31)</sup>.

Nous pouvons également conclure des considérations précédemment exposées que les ions dont la valence est élevée ( $SO_4^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ) ont généralement un rôle précipitant. Au contraire, les édifices coordonnés à faible charge et à fort encombrement ( $Sn^{2+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Sb^{5+}$ ,  $Bi^{3+}$ ... en milieu chlorhydrique,  $Hg^{2+}$  en solution thiocyanique ou iodhydrique) sont des solubilisants.

Dans le cas des ions polyatomiques, il est plus difficile de relier la polarisabilité des particules à leur dimension. La structure électronique interne intervient. Néanmoins, certaines prévisions sont possibles concernant les électrolytes de type AB. Dans une structure ionique contenant un nombre égal de cations et d'anions, la liaison électrostatique n'est pas localisée entre deux particules déterminées et les molécules AB ne sont pas individualisables. Il s'ensuit que le composé en question doit présenter des caractéristiques ioniques typiques, c'est-à-dire des constantes physiques élevées et une faible solubilité dans les solvants moins polaires que l'eau. Si cet électrolyte présente expérimentalement des propriétés opposées (solubilité dans les solvants organiques, point de fusion peu élevé, c'est que la liaison AB n'est pas pure-

<sup>(30)</sup> J. E. MAYER et L. HELMHOLTZ, *Z. Phys.*, 1932, **75**, 19.

<sup>(31)</sup> G. M. GOELLER et A. OSOL, *J. amer. chem. Soc.*, 1937, **59**, 2132 ; P. S. ALBRIGHT, *J. amer. chem. Soc.*, 1937 **59**, 2098.

ment ionique. Ce phénomène peut s'expliquer par une polarisation réciproque des ions et par l'existence de forces de dispersion intenses entre ces particules. Celles-ci présentent donc probablement une forte polarisabilité et une fréquence de London élevée. Nous justifions de cette façon la corrélation qui était apparue lors de l'examen systématique des diagrammes ternaires entre l'effet solubilisant et gonflant d'un sel et sa solubilité dans les solvants organiques. Cette propriété est également en liaison avec une température de fusion relativement basse de l'électrolyte considéré.

Le proton  $H^+$  échappe à toute classification. La raison en incombe à ses dimensions très faibles (de l'ordre de  $10^{-12}$  cm), comparées à celles des autres ions ( $10^{-8}$  cm). Cette particule peut pénétrer à l'intérieur des trajectoires électroniques des autres molécules, et possède de ce fait un pouvoir polarisant considérable. Son comportement est toujours très particulier. Vis-à-vis des composés macromoléculaires solides, les acides présentent un pouvoir gonflant supérieur à celui de leurs sels.

En conclusion, les interprétations conjuguées de P. J. W. Debye et de Bockris, Bowler-Reed et Kitchener, concernant la solubilité des gaz et des composés organiques dans les solutions aqueuses d'électrolytes, appliquées aux systèmes polymère-eau-sels minéraux permettent de grouper les faits expérimentaux en un ensemble qualitativement cohérent qui précise dans la mesure du possible la nature des forces qui interviennent entre les différents constituants de ces systèmes.

Le pouvoir précipitant ou solubilisant d'un électrolyte vis-à-vis d'un polymère apparaît conditionné par plusieurs facteurs dont les principaux sont les rayons ioniques, les moments dipolaires, les polarisabilités et les énergies d'ionisation des particules en présence. Les possibilités explicatives de cet ensemble sont aujourd'hui limitées par le fait que la loi d'interaction de London entre des particules très dissemblables n'est pas rigoureusement connue. Néanmoins, il permet de justifier la corrélation expérimentale que nous avons mise en évidence entre la diminution de solubilité d'un polymère et l'existence d'une quantité importante d'eau liée, et entre l'augmentation de solubilité et la fixation d'électrolyte. Réciproquement, l'étude des équilibres de gonflement et la détermination quantitative de l'eau « non solvante » par application de la méthode des restes, confirment l'existence d'une distribution irrégulière dans un mélange ternaire dont un constituant est ionique.

La question de l'assimilation de l'eau non solvante à de l'eau chimiquement liée revient donc à décider s'il faut considérer comme liaisons chimiques les forces d'orientation, de polarisation et de dispersion qui constituent l'ensemble des forces de Van der Waals.

La présence de paliers sur les courbes d'hydratation des polymères a souvent été considérée comme une preuve de l'existence d'hydrates



parfaitement définis. En réalité, il n'est pas nécessaire d'imaginer une liaison dirigée entre l'eau et les fonctions réactives du composé macromoléculaire pour justifier ce phénomène. En effet, même si la loi d'interaction est continue, il n'en demeure pas moins vrai que l'énergie potentielle mutuelle entre une fonction dipolaire du composé organique et une molécule d'eau n'est constante que pour des molécules pareillement situées par rapport à cette fonction. L'introduction d'un électrolyte dont les ions tendent à s'entourer d'eau provoque une diminution de l'hydratation du polymère. Celle-ci peut varier de façon discontinue lorsque sa valeur devient faible. Symétriquement, dans une solution saline très concentrée, la régularité de celle-ci peut également intervenir <sup>(32)</sup>.

### CHAPITRE III

#### Comportement de la sérum-albumine dans les solutions électrolytiques.

Dans cette seconde partie de notre étude, nous avons cherché à étendre les résultats que nous avons obtenus dans le cas de l'alcool polyvinylique, à un composé macromoléculaire plus complexe présentant également une hydratation importante <sup>(33)</sup>. Nous avons entrepris l'examen du comportement de la sérum-albumine dans les solutions salines. Le produit de départ a été isolé à partir du sérum de cheval, par les méthodes classiques de précipitation fractionnée dans des milieux de force ionique et de *pH* contrôlés obtenus par addition de sulfate d'ammonium, d'acide sulfurique et d'ammoniaque <sup>(34)</sup>. La nature et l'homogénéité de la fraction albuminique ont été confirmées par électrophorèse sur papier <sup>(35)</sup>.

**Application de la méthode des restes à l'étude du système : sérum-albumine-eau-sel minéral.** — Il est apparu des différences nettes entre le comportement du polypeptide et celui du polymère vinylique. Elles sont principalement dues à la grande réactivité chimique de l'albumine

<sup>(32)</sup> J. P. MATHIEU et MACKENZIE LOUNSBURY, *Disc. Farad. Soc.*, 1951, n° 9, 196 ; J. A. PRINS, *J. chem. Phys.*, 1935, 3, 72 ; M. EIGEN et E. WICKE, *J. phys. Chem.*, 1954, 58, 702.

<sup>(33)</sup> H. B. BULL, *J. amer. Chem. Soc.*, 1944, 66, 1499 ; L. PAULING, *J. amer. chem. Soc.*, 1945, 67, 555 ; J. B. WATSON, E. DAVIDSON et M. F. PERUTZ, *Proc. Roy. Soc.*, 1947, A 191, 83.

<sup>(34)</sup> S. P. L. SÖRENSEN et M. HOYRUP, *C. R. Trav. Lab. Carlsberg*, 1915, 12.

<sup>(35)</sup> E. KOIŦV, G. WALLENIUS et A. GRÖNWALL, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1951, 33, 1940.

et à son caractère polyélectrolytique. Sa solubilité dans l'eau pure et la difficulté de l'obtenir anhydre sans dénaturation obligent à atteindre les équilibres par précipitation.

Dans les solutions salines aqueuses, la réactivité chimique de la protéine apparaît surtout en liaison avec son pouvoir complexant vis-à-vis des ions qui forment habituellement des édifices coordonnés ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{+}$ ...). Le phénomène se manifeste par une diminution de l'activité de l'ion, une modification de sa mobilité et de son spectre d'absorption, et peut être mis en évidence en solution par des mesures de variation de potentiel d'électrode, de coefficient de partage, de vitesse de diffusion ou d'absorption optique. Il est possible de rendre compte des résultats obtenus en imaginant un équilibre de formation de complexe entre certains sites réactifs du polypeptide et les ions considérés. La théorie des équilibres multiples<sup>(36)</sup> qui généralise la loi d'action de masse à des réactions où interviennent des molécules polyfonctionnelles en reliant entre elles les constantes d'équilibre successives, permet, par extrapolation, d'évaluer le nombre de fonctions réactives<sup>(37)</sup>. Les valeurs trouvées semblent prouver que le pouvoir complexant de la molécule albuminique vis-à-vis de ces ions est principalement dû aux possibilités de chélation introduites par les groupes imidazole portés par les résidus histidine.

Pour éviter ces phénomènes annexes, nous avons été amené à prendre comme tiers corps un sel alcalin. Nous avons choisi le sulfate d'ammonium pour sa grande solubilité et son pouvoir précipitant élevé qui assurent un domaine d'investigation expérimental suffisamment large.

L'idée de l'étude systématique de la répartition d'un sel précipitant entre les deux phases qui se séparent au cours du relargage d'une protéine n'est pas nouvelle. Signalons, en effet, que des expériences de ce genre ont été faites par H. Chick et C. J. Martin<sup>(38)</sup>, S. P. L. Sørensen et M. Höyrup<sup>(39)</sup> sur le système ovalbumine-eau-sulfate d'ammonium, et par A. Bonot<sup>(40)</sup>, D. G. Dervichian et J. Mossé<sup>(41)</sup> sur le

---

<sup>(36)</sup> I. M. KLOTZ, *Protein Interactions. The proteins*, Academic Press Inc., New York, Vol. I, Part. B, Edited by H. Neurath and K. Bailey, p. 748 ; I. M. KLOTZ, F. M. WALKER et R. B. PIVAN, *J. amer. chem. Soc.*, 1946, **68**, 1486 ; I. M. KLOTZ et H. G. CURME, *J. amer. chem. Soc.*, 1948, **70**, 939.

<sup>(37)</sup> F. R. N. GURD et D. S. GOODMAN, *J. amer. chem. Soc.*, 1952, **74**, 676 ; C. TANFORD, *J. amer. chem. Soc.*, 1952, **74**, 211.

<sup>(38)</sup> H. CHICK et C. J. MARTIN, *Biochem. J.*, 1913, **7**, 380.

<sup>(39)</sup> S. P. L. SÖRENSEN et M. HÖYRUP, *C. R. Trav. Lab. Carlsberg*, 1917, **12**, 191 ; S. P. L. SÖRENSEN et S. PALITZSCH, *C. R. Trav. Lab. Carlsberg*, 1923, **15**, n° 2.

<sup>(40)</sup> A. BONOT, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1947, **29**, 1043.

<sup>(41)</sup> D. G. DERVICHIAN, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1942, **24**, 337 ; D. G. DERVICHIAN et J. MOSSÉ, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1953, **35**, 1287 ; J. MOSSÉ, *Thèse*, 1957, Annales de l'Institut National de la Recherche Agronomique, 7, rue Képler, Paris. (16°).

système sérum-albumine-eau-sulfate d'ammonium. Ces deux derniers auteurs ont très justement précisé le fait que seule une étude de ce type permettait de décrire complètement le comportement d'un système ternaire protéine-eau-électrolyte, et que les seules mesures de solubilité ne conduisaient qu'à des interprétations très fragmentaires du phénomène.

Ces différents expérimentateurs concluent tous que la précipitation de l'albumine, dans les solutions concentrées de sulfate d'ammonium, permet la séparation d'un précipité où le rapport électrolyte/eau est inférieur à la valeur du même rapport dans la solution surnageante. Ils en déduisent que la macromolécule protéinique s'hydrate dans les conditions de l'expérience et que l'insolubilisation est due à un effet d'hydratation compétitif entre la molécule polypeptidique et les ions minéraux. La quantité d'eau fixée est évaluée approximativement à 20 p. 100 de la masse totale du précipité.

Il semblerait donc que le phénomène ainsi décrit soit comparable à celui que nous avons mis nous-même en évidence dans la précipitation de l'alcool polyvinylique par le sulfate de sodium.

Il nous a paru important, avant de confirmer un tel mécanisme, de nous assurer que la nature polyélectrolytique du composé étudié n'intervenait pas. Nous avons en effet remarqué que les auteurs précités avaient opéré en supposant implicitement que le système albumine-eau-sulfate d'ammonium était ternaire par rapport à ces trois constituants, et que l'électrolyte n'agissait que sous la forme moléculaire  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ . Une telle hypothèse est en désaccord avec certains faits expérimentaux. Il est bien connu que les anions sont énergiquement retenus à l'intérieur des précipités protéiniques portés à un  $pH$  inférieur à celui du point isoélectrique, et qu'un phénomène symétrique se produit pour les cations dans les milieux de  $pH$  supérieur à cette valeur<sup>(42)</sup>. Il s'ensuit que la précipitation de l'albumine par une solution concentrée de sulfate d'ammonium ayant lieu dans des conditions acides par rapport au point isoélectrique de ce polypeptide (le  $pH$  au moment de la précipitation est 4,3, le point isoélectrique est à  $pH$  4,8), il est possible que la répartition des ions de l'électrolyte précipitant dans les deux phases ne soit pas la même et que l'anion soit retenu préférentiellement dans le précipité albuminique.

Les premières expériences que nous avons réalisées ont montré qu'il en était effectivement ainsi et que, si le dosage de l'ion ammonium dans les deux phases confirmait une plus faible valeur du rapport électrolyte/eau dans le précipité protéinique, le dosage de l'ion sulfate conduisait à une conclusion inverse.

Il apparaît donc que la phase solide qui se sépare par relargage est

---

(42) R. AUDUBERT, Propriétés électrochimiques des protéines, *Actualités scientifiques et industrielles*, n° 189, Hermann et Cie, Éditeurs, Paris, p. 14.

enrichie simultanément en eau et en ion  $\text{SO}_4^{2-}$ , ce qui suggère son assimilation à un précipité gonflé de sulfate d'albumine hydraté.

Dans ces conditions, le phénomène étudié ne peut être identifié à un équilibre de répartition d'albumine, d'eau et de sulfate d'ammonium entre deux phases, mais doit être considéré par rapport aux particules  $A^{n+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $A^{n+}$  représentant le macrocation protéinique qui intervient lorsque les expériences ont lieu dans un milieu acide par rapport au point isoélectrique.

Dans la mesure où le nombre  $n$  de charges positives apportées par la macromolécule protéinique reste constant, le nombre de constituants indépendants du système est inchangé puisqu'il existe entre les concentrations ioniques une relation supplémentaire traduisant l'électroneutralité des phases en présence :

$$n(A^{n+}) + (\text{NH}_4^+) = 2(\text{SO}_4^{2-}).$$

Il est alors possible d'appliquer la méthode des restes au système considéré à condition d'envisager les véritables constituants du système qui sont : l'eau, le sulfate d'ammonium et le sulfate d'albumine.

Nous pouvons préciser la signification de cette restriction par les considérations géométriques suivantes : définissons chaque reste analysé par les valeurs de quatre variables réduites :

$$x = \frac{N_{\text{NH}_4^+}}{N_{\text{NH}_4^+} + nN_{A^{n+}} + 2N_{\text{SO}_4^{2-}} + N_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{N_{\text{NH}_4^+}}{\Delta}$$

$$y = \frac{nN_{A^{n+}}}{\Delta} \quad z = \frac{2N_{\text{SO}_4^{2-}}}{\Delta} \quad t = \frac{N_{\text{H}_2\text{O}}}{\Delta}$$

les grandeurs  $N$  étant les nombres d'ion-grammes ou de molécule-grammes des différentes particules contenues dans un échantillon analysé.

Si le nombre  $n$  de charges positives de la molécule polypeptidique est constant, les variables réduites sont soumises aux deux conditions :

$$x + y + z + t = 1, \quad (a)$$

$$x + y = z, \quad (b)$$

Si nous disposons trois axes  $Ox$ ,  $Oy$ ,  $Oz$  dans un même plan à  $60^\circ$  l'un de l'autre (fig. 12), tout point intérieur au secteur  $Ox$ ,  $Oy$  sera défini par trois distances  $x$ ,  $y$  et  $z$  qui satisferont à la condition (b). L'axe  $Ot$  étant pris perpendiculairement aux trois premiers les droites de conjugaison joignant les points représentatifs des précipités et des solutions en équilibre engendreront dans le système  $Oxyz$  une surface réglée coupant le plan  $Oxyz$  ( $t=0$ ) suivant la droite  $z=0,5$ , et le plan  $zOt$  ( $x=y=0$ ) suivant la droite  $t=1$ . Ces deux droites étant

parallèles, la surface réglée est un plan défini par les points représentatifs de l'eau ( $x=y=z=0, t=1$ ), du sulfate d'ammonium ( $x=t=0, y=z=0,5$ ), et du sulfate d'albumine ( $y=t=0, x=z=0,5$ ).

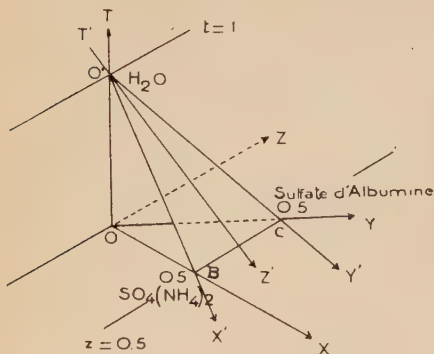


Fig. 12.

Dans ces conditions, le comportement du système peut être décrit par le tracé des droites de conjugaison dans leur plan d'existence  $O'BC$ . Des affinités convenables sur les échelles permettront de rendre le triangle  $O'BC$  équilatéral de façon à pouvoir se servir des quadrillages usuels. Les résultats analytiques concernant les particules  $NH_4^+$ ,  $SO_4^{4-}$ ,

$A^{n+}$  et  $H_2O$  pourront être portés sur les quatre axes obtenus en projetant les directions  $Ox, Oy, Oz, Ot$  sur le plan  $O'BC$ . La figure 13 permet de

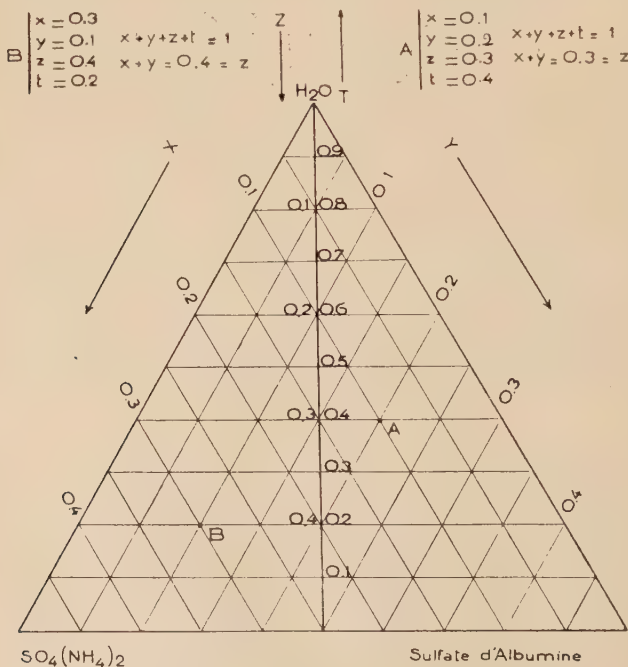


Fig. 13.



se rendre compte que les axes et les échelles obtenus satisfont aux deux relations (a) et (b).

Cette représentation plane n'est possible que si la valeur de  $n$  reste constante dans les conditions de l'expérience. Dans le cas contraire, les droites de conjugaison développent dans l'espace  $Oxyz$  une surface réglée d'autant plus gauche que  $n$  varie dans un plus large domaine.

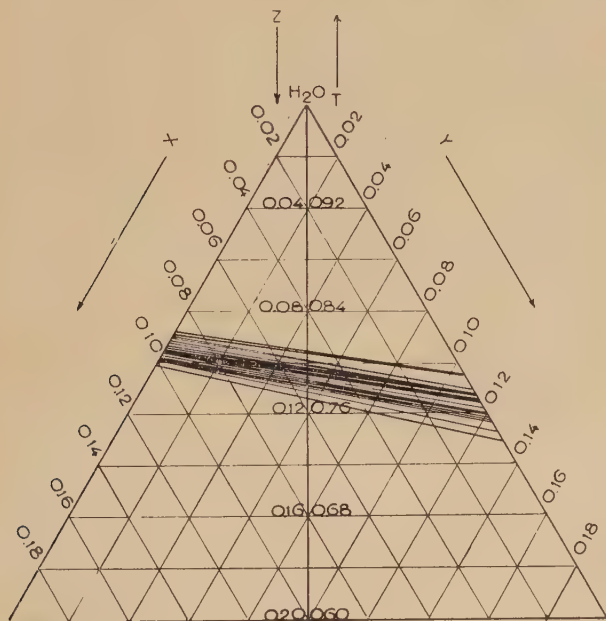


Fig. 14.

**Résultats expérimentaux.** — Les figures 14 et 15 rassemblent les résultats analytiques relatifs à l'étude de la répartition des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{NH}_4^+$  dans le précipité protéinique et la solution surnageante. Dans les deux phases, l'albumine a été dosée par spectrophotométrie dans l'ultraviolet ( $2780 \text{ \AA}$ ), l'ion sulfate par précipitation par le chlorure de baryum (la fin de précipitation étant mise en évidence par la variation de pente de la courbe conductimétrique), l'ion ammonium par évaluation de l'ammoniac déplacé par la soude après séparation de l'albumine par coagulation, et l'eau par différence.

La comparaison entre les résultats analytiques relatifs aux ions  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{NH}_4^+$  contenus dans le précipité protéinique, montre que la macromolécule albuminique dont la masse moléculaire a été prise égale

à 67500<sup>(43)</sup> porte un nombre approximativement constant de charges positives dans les conditions expérimentales qui correspondent à sa précipitation totale. Nous avons adopté définitivement une valeur moyenne  $n = 120$  et corrigé en conséquence les résultats expérimentaux relatifs aux ions  $\text{NH}_4^+$ .

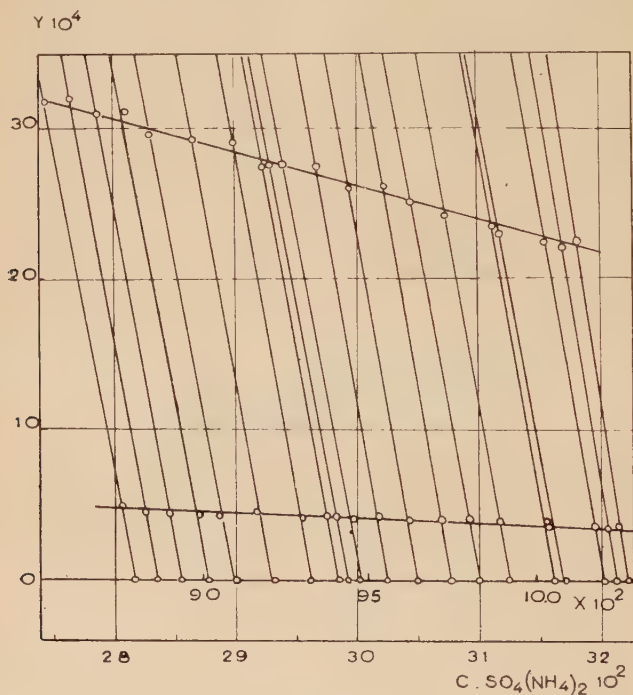


Fig. 15.

Le diagramme 14 permet de localiser dans le plan d'existence des droites de conjugaison la région intéressante qui correspond à une précipitation totale de l'albumine. Sur le graphique 15, nous avons dilaté les échelles de façon à pouvoir représenter clairement les points figuratifs des systèmes initiaux et des phases qui se séparent au cours du relargage. Nous y avons porté les axes  $Ox$  et  $Oy$  dans des directions orthogonales, ce qui revient à faire une affinité sur la variable  $y$ . La solubilité de la substance protéique étant très faible dans les solu-

<sup>(43)</sup> The SVEDBERG et B. SJÖGREN, *J. amer. chem. Soc.*, 1928, **50**, 3318 ; The SVEDBERG et B. SJÖGREN, *J. amer. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 2855.

tions de sulfate de concentration supérieure à 28 p. 100, la courbe de solubilité est confondue avec l'un des axes.

**Interprétation des résultats.** — L'ensemble des droites de conjugaison forme un faisceau très légèrement divergent, coupant le segment eau-sulfate d'albumine. Cette disposition confirme le fait que la phase solide

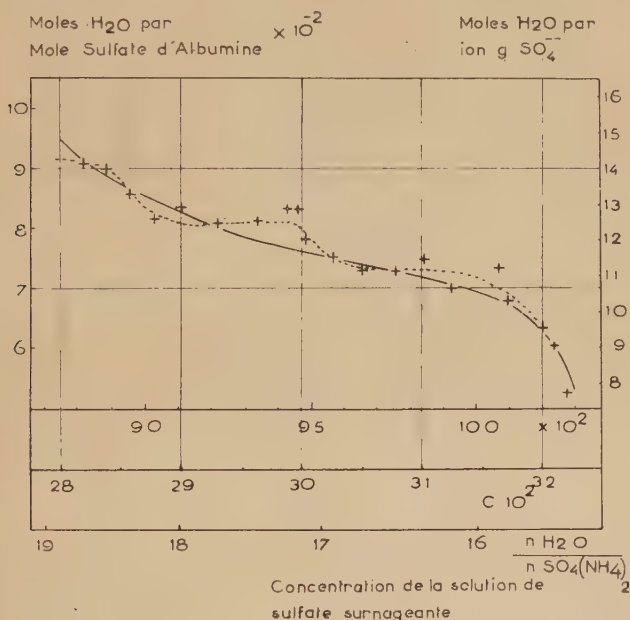


Fig. 16.

qui se dépose lors de la précipitation de la substance protéique doit être considérée en première approximation comme un sulfate d'albumine hydraté, gonflé par la solution mère.

L'analyse du phénomène telle que nous l'avons présentée ne permet pas de préciser davantage la structure qui prend naissance dans ces conditions. Nous avons seulement déterminé que la macromolécule polypeptidique y intervient par un apport d'environ 120 charges électro-positives, mais il ne nous est pas possible de distinguer un mécanisme de précipitation dans lequel l'anion minéral établirait de véritables ponts électrostatiques inter ou intramoléculaires, d'une simple fixation de l'ion sulfate sur la molécule protéique entraînant uniquement un alourdissement de celle-ci. Il est probable que les deux processus ont lieu simultanément.

En supposant arbitrairement le sulfate d'albumine sous la forme  $A^{120+} \dots 60 SO_4^{2-}$ , il est possible d'évaluer la quantité d'eau fixée par le composé organique à partir de la position du point d'intersection de la droite de conjugaison avec l'axe eau-sulfate d'albumine.

La courbe de fixation d'eau ainsi obtenue (fig. 16) rappelle celles que nous avons déjà décrites dans le cas d'un polymère électriquement neutre, comme l'alcool polyvinylique en présence de solutions aqueuses d'un sel précipitant.

Ces résultats expérimentaux nous conduisent à penser que la précipitation de l'albumine par le sulfate d'ammonium est un phénomène double. Les charges électrostatiques positives portées par la chaîne polypeptidique placée dans des conditions acides par rapport à son point isoélectrique sont d'abord neutralisées par les anions du sel minéral; ce phénomène est suivi d'un effet d'insolubilisation et d'hydratation en milieu concentré en électrolyte analogue à celui que nous avons observé avec l'alcool polyvinylique.

Ce mécanisme rend compte de l'enrichissement de la phase solide en eau et en ions sulfate, et de son appauvrissement en ions ammonium. Il explique l'influence simultanée du  $pH$  et de la force ionique dans la précipitation des protéines. Il est également en accord avec le fait que la solubilité de l'albumine dans les solutions électrolytiques est décrite par la loi empirique de Cohn <sup>(44)</sup> :

$$\log s = \log s_0 - K_I,$$

$I$  étant la force ionique, qui est formellement analogue à la relation qui peut être prévue à partir de la théorie de P. J. W. Debye.

Nos conclusions s'accordent avec celles de D. G. Dervichian et J. Mossé <sup>(41)</sup> en ce qui concerne la signification que l'on doit attribuer à la solubilité de l'albumine dans les solutions de sulfate d'ammonium. Les droites de conjugaison du diagramme ternaire sulfate d'albumine-eau-sulfate d'ammonium ne convergeant pas vers le sommet relatif au polypeptide, cette grandeur ne peut être éventuellement définie que pour des systèmes représentés par des points alignés sur une même droite de conjugaison. Nous avons pu également constater, comme ces auteurs le signalent, que la composition des phases qui se séparent dans des mélanges satisfaisant à cette condition, dépend de la position du point représentatif de l'ensemble sur la droite de conjugaison. Cet effet se traduit dans la zone de concentration où la précipitation de l'albumine n'est que partielle, par l'impossibilité de définir une courbe de solubilité de l'échantillon polypeptidique. Il ne peut s'expliquer qu'en supposant un fractionnement de la substance protéinique au cours du relar-

<sup>(44)</sup> E. J. COHN, *Physiol. Rev.*, 1925, **5**, 349.

gage, et prouve, par conséquent, l'hétérogénéité de l'albumine obtenue après les opérations de fractionnement classiques.

L'inégalité des concentrations des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{NH}_4^+$  dans la phase solide suggère l'existence d'un équilibre de Donnan entre le précipité protéinique et la solution surnageante. Nous n'avons pas écarté cette hypothèse.

L'application de l'équation de Donnan au système étudié conduit à prévoir entre les variables réduites  $x$  et  $z$  relatives aux ions  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  la relation :

$$(zx^2)_{\text{précipité}} = (zx^2)_{\text{solution}}$$

et, dans la mesure où l'albumine est totalement précipitée :

$$(zx^2)_{\text{précipité}} = (x^3)_{\text{solution}}.$$

Les valeurs calculées de ces deux produits font apparaître une légère différence systématique, les résultats correspondant à la phase solide étant inférieurs à ceux qui sont relatifs à la solution. Des écarts de ce type ont déjà été signalés par d'autres expérimentateurs <sup>(45)</sup>.

Néanmoins, il nous paraît évident que les phénomènes que nous avons décrits se confondent expérimentalement avec l'effet Donnan. Si la loi quantitative de Donnan ne s'applique pas toujours rigoureusement aux équilibres de gonflement des polyélectrolytes, nous suggérons que la cause en est peut-être dans l'analyse trop simple que l'on donne généralement de ce phénomène et qui est à l'origine de la formule en question.

Il est en effet ordinairement admis que l'équilibre de distribution des ions entre un polyélectrolyte peu soluble et une solution saline est atteint lorsque le potentiel chimique du sel AB est le même dans les deux phases <sup>(46)</sup> :

$$\begin{aligned} (\bar{G}_A)_0 + RT \text{Log } a_A + (\bar{G}_B)_0 + RT \text{Log } a_B \\ = (\bar{G}_A)_0 + RT \text{Log } a'_B + (\bar{G}_B)_0 + RT \text{Log } a'_B, \\ a_A a_B = a'_A a'_B, \end{aligned}$$

$a_A a_B a'_A a'_B$  étant les activités des deux types d'ions dans le précipité et dans la solution surnageante.

En supposant les coefficients d'activité égaux dans les deux phases :

$$x_A x_B = x'_A x'_B,$$

les variables  $x$  étant les concentrations correspondantes.

<sup>(45)</sup> M. E. J. BIGWOOD, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1939, **21**, 1102.

<sup>(46)</sup> S. GLASTONE, *Textbook of physical Chemistry*, D. Van Nostrand Co., Inc., Toronto, New York, London, Second Edition, p. 1260.



Cette dernière hypothèse nous semble assez restrictive dans le cas d'un gel où la concentration en matière protéique est notable et où la présence du polypeptide doit provoquer un ordonnancement des particules ioniques différent de celui qui existe dans la solution surnageante.

L'interprétation que nous avons été amené à proposer pour rendre compte des résultats de nos dernières expériences conduit finalement à préciser la nature de l'effet Donnan dans les précipités protéiniques qui prennent naissance par relargage dans les solutions électrolytiques concentrées.

## CONCLUSION

Afin de préciser la nature et le mécanisme de l'hydratation des polymères organiques, nous avons étudié le comportement des systèmes ternaires hétérogènes : composé macromoléculaire-eau-sel minéral, en leur appliquant une méthode analytique connue sous le nom de « méthode des restes », et utilisée en chimie minérale dans la détermination des formules des sels doubles ou hydratés à solubilité non congruente.

Nos recherches ont été effectuées sur un macropolymère de synthèse de structure simple : l'alcool polyvinyle, et sur un polyélectrolyte naturel : la sérum-albumine.

Il nous est apparu que les phénomènes observés, tant en ce qui concerne les variations de solubilité que la répartition des réactifs, pouvaient être utilement rapprochés des équilibres de démixtion auxquels participent l'eau, un solvant organique et un sel minéral, compte tenu du comportement thermodynamique particulier des solutions macromoléculaires.

Dans le premier cas, nous avons montré que la fixation préférentielle d'eau par l'alcool polyvinyle placé au contact d'une solution électrolytique aqueuse, est due principalement à un effet de sélection électrostatique que les particules ioniques exercent sur les deux constituants diélectriques du système, et non pas à une coordination chimique de l'eau et du composé macromoléculaire. La valence et le rayon des ions, la concentration de la solution saline, la constante diélectrique statique et la cohésion interne du macropolymère sont les facteurs qui déterminent l'intensité du phénomène.

Le mécanisme proposé est identique à celui qui a été imaginé par P. J. W. Debye pour interpréter la diminution de solubilité des gaz et de l'éther dans l'eau chargée de sels minéraux. Le parallélisme que nous avons établi entre les deux effets justifie de façon simple la corrélation que nous avons mise en évidence entre le pouvoir précipitant d'un électrolyte vis-à-vis de l'alcool polyvinyle et l'existence d'une

quantité importante d'eau « non solvante » du composé minéral dans le précipité organique. Il conduit également à prévoir une action différente de solutions de même force ionique (effet lyotrope), et à ranger les divers électrolytes utilisés dans un ordre compatible avec les séries déjà connues (séries de Hoffmeister).

Nos résultats nous ont également permis de préciser que l'influence solubilisante de certains sels s'accompagne d'une surconcentration de ceux-ci dans la phase organique. Nous avons interprété ce phénomène en prenant en considération les forces non électrostatiques, et plus spécialement les interactions de dispersion de London, susceptibles de s'exercer entre les différentes particules en présence. Ce comportement particulier peut alors être mis en relation avec la structure et certaines propriétés physiques de l'électrolyte cristallisé (point de fusion, solubilité en milieu organique).

Les conclusions précédentes, généralisées à un composé macromoléculaire plus complexe comme la sérum-albumine, permettent d'interpréter la distribution des réactifs dans les deux phases qui se séparent au cours du relargage de cette protéine par un sel minéral, mais il faut tenir compte de l'affinité du polyélectrolyte vis-à-vis des particules chargées.

Néanmoins, dans le cas d'un sel dont les ions ne sont pas susceptibles de former des associations chimiquement coordonnées avec les fonctions latérales de la chaîne polypeptidique, comme le sulfate d'ammonium, l'insolubilisation doit être considérée comme le résultat d'un effet électrique analogue à celui que nous avons précédemment décrit, s'exerçant sur la macromolécule préalablement salifiée par l'un des ions du sel minéral.

Le comportement du système hétérogène sérum-albumine-eau-sulfate d'ammonium peut alors être interprété en assimilant la phase solide à un sulfate d'albumine gonflé manifestant une hydratation comparable à celle que nous avons mise en évidence dans le cas d'un macropolymère non chargé.

Le mécanisme ainsi suggéré revient finalement à une tentative d'explication de l'effet Donnan présenté par les gels protéiniques placés au contact de solutions électrolytiques concentrées.

L'examen systématique des points conjugués dans le diagramme représentatif du système ternaire ainsi constitué prouve en outre que l'albumine obtenue après les opérations de fractionnement classiques n'est pas homogène.

*Laboratoire de Chimie macromoléculaire,  
Ecole supérieure de Physique et Chimie, Paris.*

---

# CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES COMPLEXES DU GERMANIUM ET DE QUELQUES ACIDES $\alpha$ -ALCOOLS (\*)

Par OPHÉLIE VARTAPETIAN

## SOMMAIRE

### INTRODUCTION.

*Chapitre premier.* — Méthodes générales d'étude.

*Chapitre II.* — Combinaison de l'acide tartrique et du bioxyde de germanium.

*Chapitre III.* — Domaine d'existence de l'ion germanitartrique.  
Mesure de sa stabilité.

*Chapitre IV.* — Complexes de l'oxyde de germanium et de quelques acides  $\alpha$ -monoalcools :

Acide lactique.

Acide mandélique.

Acide malique.

*Chapitre V.* — Conclusion.

### BIBLIOGRAPHIE.

## INTRODUCTION

Les corps organiques à fonctions hydroxyles multiples, dont deux au moins en position  $\alpha$ , ont la propriété de complexer de nombreux hydroxydes métalliques et métalloïdiques.

---

(\*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le 6 juin 1957 devant la Commission d'examen.

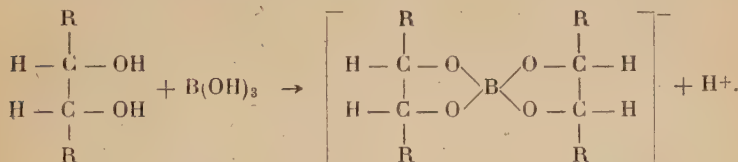
Darmois (1) a proposé une classification de ces composés qu'il dénomme complexes de Biot-Gernez et qui renferment :

- 1° un oxyde analogue à  $B_2O_3$  ( $Sb_2O_3$ ,  $MoO_3$ ,  $WO_3$ , etc.);
- 2° un acide-alcool analogue à l'acide tartrique (acides malique, phényloxyacétique, etc.) ou même un polyalcool ou un polyphénol avec les deux OH voisins.

C'est le plus souvent par des méthodes physico-chimiques que ces composés ont pu être mis en évidence dans les solutions aqueuses.

Ainsi, les complexes dérivés de l'acide borique (Biot, 1835) et de l'acide molybdique (Gernez, 1887) se manifestent par un accroissement notable de la conductibilité électrique, de l'activité des ions  $H^+$ , et du pouvoir rotatoire (dans le cas où le corps est actif sur la lumière polarisée).

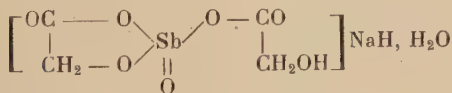
Il ressort de l'analyse des nombreux travaux (11), (12), (13), (14), (15), (16), (17) relatifs à la structure de ces composés, qu'il s'agit de molécules complexes cycliques (chélates), à noyau pentagonal faisant intervenir deux hydroxyles, situés en position favorable pour complexer l'acide minéral d'après le schéma suivant, pour l'acide borique par exemple (2) :



L'accroissement de conductibilité électrique de la solution, dû à la formation d'un acide fort polyol-borique a été utilisé par Böeseken (3) et d'autres chercheurs pour étudier la structure des chélates, des diols et autres composés polyhydroxylés.

Pour les complexes dérivés de l'acide antimonieux (émétiques) on a proposé des structures analogues.

L'émétique glycolique s'écrirait, selon Duquénois (4) :



et selon Rosenheim (5) :



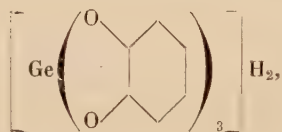
Parmi cette classe de composés, signalons encore les complexes d'As, de Bi, de Sn et de nombreux autres métaux tels que Cu (33), (46), Ni (34), Cr, Fe (35), Mn, Co, Al (36). Ga, V, etc., étudiés par les méthodes les plus diverses.

En ce qui concerne le germanium fort peu étudié, et analogue aux éléments voisins de la classification périodique (Ga, As, Sn), A. Tchakirian (6) a montré que son bioxyde  $\text{GeO}_2$  est susceptible de se combiner aux corps organiques à fonctions hydroxyles multiples. Ainsi, il a identifié le complexe germanium<sup>IV</sup>-trioxalique dans lequel les ions  $\text{Ge}^{4+}$  et  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  sont partiellement dissimulés à leurs réactifs ordinaires, et dont il a isolé les sels de quinine et de strychnine (7).

La résolution partielle de l'ion trioxalato-germanique en inverses optiques a été effectuée, récemment par des chercheurs américains (8).

Il a été observé encore, un fort accroissement d'acidité des solutions de  $\text{GeO}_2$  sous l'influence de composés organiques à fonctions alcooliques multiples tels que glucose, glycérine et en particulier mannitol (9). La liqueur donne, dans ce dernier cas, les réactions d'un acide fort mannitodigermanique auquel A. Tchakirian attribue la formule  $[\text{Ge}_2\text{O}_5(\text{M})_n]\text{H}_2$ , M désignant le mannitol et  $n$  un coefficient au moins égal à 2.

Plus récemment P. Béviard a identifié deux séries de complexes de bioxyde de germanium et des orthodiphénols (10) : les acides triphénol-germaniques :



et les germanidiphénols neutres.

Dans le présent travail, j'ai essayé d'apporter une nouvelle contribution à l'étude des acides organo-germaniques. Je me suis proposé d'étudier, par différentes méthodes, quelques complexes du germanium tétravalent et de divers anions organiques : tartrique, lactique, mandélique, malique, d'en déterminer les formules et la stabilité en solution aqueuse.

## CHAPITRE PREMIER

### Méthodes générales d'étude.

C'est principalement par leur acidité que les complexes d'acides  $\alpha$ -alcools et de germanium<sup>IV</sup> se caractérisent en solution.

D'après nos observations, les mélanges d'oxyde germanique (1) et d'un acide  $\alpha$ -alcool quelconque témoignent :

(1) Qui présente, en solution, les propriétés d'un acide faible.



1° d'une solubilité accrue de chacun des constituants en présence l'un de l'autre ;

2° d'un abaissement de  $pH$  remarquable.

Voici quelques exemples numériques d'abaissements de  $pH$  observés par addition de  $GeO_2$  ( $1,25 \cdot 10^{-4}$  mol au litre) à des solutions d'acides-monoalcools et d'acide-dialcool de concentration  $10^{-4}$  M :

	$-\Delta pH$
Acide glycolique : $CH_2OH - CO_2H$ . . . . .	0,51
Acide lactique : $CH_3 - CHOH - CO_2H$ . . . . .	0,82
Acide mandélique : $C_6H_5 - CHOH - CO_2H$ . . . . .	0,75
Acide malique : $CO_2H - CHOH - CH_2 - CO_2H$ . . . . .	0,70
Acide citrique : $CO_2H - CH_2 - C(OH) - CH_2 - CO_2H$ . . . . .	0,80
	$\begin{array}{c}   \\ CO_2H \end{array}$
Acide tartrique : $CO_2H - CHOH - CHOH - CO_2H$ . . . . .	0,89

3° d'un renforcement du pouvoir rotatoire de l'acide-alcool, lorsque celui-ci est actif sur la lumière polarisée.

Ces phénomènes peuvent s'interpréter en supposant la formation de complexes organo-germaniques analogues aux complexes boriques.

Une étude systématique des modifications de propriétés physiques mentionnées permettrait de caractériser le comportement exact des diverses molécules organiques hydroxylées envers l'acide minéral.

Il était tout indiqué d'employer une méthode générale de travail telle que la méthode des variations continues, basée sur l'étude des changements de propriétés physiques des solutions par formation de complexe.

Exposée et développée par P. Job (18) cette méthode permet de connaître la composition et, le cas échéant, de mesurer la constante d'équilibre de complexes imparfaits en solution.

Les méthodes de titrage potentiométrique et conductimétrique pourront être utilisées pour fixer le nombre et la force des fonctions acides du complexe.

Dans certains cas, les constantes d'équilibre des réactions étudiées pouvaient se calculer par détermination directe des concentrations de chaque constituant. Le principe en sera exposé au cours des chapitres correspondants.

### Provenance et propriétés du bioxyde de germanium utilisé.

Au cours de ce travail, l'unique composé de germanium utilisé, aussi bien pour l'étude physico-chimique des complexes en solution, que pour leur préparation à l'état cristallisé sera le bioxyde  $GeO_2$ .

Nous avons eu entre les mains de l'oxyde de germanium provenant de trois sources différentes :

1° *L'oxyde calciné très pur*, préparé par A. Tchakirian par le procédé qu'il avait mis au point avec J. Bardet (47). C'est une poudre blanche difficilement soluble : la préparation d'une solution 0,05 M exige plus de 12 heures d'ébullition avec un réfrigérant à reflux.

Le pH d'une telle solution est environ 6.8-7.

2° *L'oxyde spectroscopiquement pur* fourni par la Société de la Vieille Montagne et préparé à partir des résidus de blende.

C'est une poudre plus facilement soluble que l'oxyde précédent : une demi-heure d'ébullition suffit pour préparer une solution 0,05 M.

3°  $\text{GeO}_2$  *spectroscopiquement pur* provenant de la firme américaine A. D. Mackay, inc., New-York.

C'est une poudre vraisemblablement préparée par voie humide (procédé d'hydrolyse du tétrachlorure de germanium) car elle se solubilise assez facilement dans l'eau à l'ébullition : on arrive à préparer des solutions 0,1 M.

Cependant cette solubilité est anormalement élevée et indique que l'oxyde en question retient une certaine quantité d'eau. On sait en effet que l'oxyde de germanium préparé par voie humide abandonne difficilement son eau (48).

La solution de ce produit a un pH notablement plus faible que l'oxyde calciné (pH d'une solution  $M/20 = 3,6$ ).

Ceci peut être dû à la présence de traces d'acide chlorhydrique, si on considère que  $\text{GeO}_2$  est préparé par hydrolyse de  $\text{GeCl}_4$ .

Effectivement on décèle des traces d'ions  $\text{Cl}^-$  par action du nitrate d'argent, dans la solution germanique.

Je me suis assurée que ces traces d'impureté ne jouent aucun rôle dans la formation des complexes  $\text{GeO}_2$ -acides organiques ni ne gênent leur étude par les méthodes envisagées, en effectuant quelques essais identiques avec la solution d'oxyde calciné, et qui ont donné exactement les mêmes résultats.

### Dosage de l'oxyde germanique.

1°  $\text{GeO}_2$  *libre*. — Les solutions d'oxyde de germanium sont titrées par la soude en présence d'un excès de mannitol, avec la phénolphthaleïne comme indicateur.

Dans ces conditions un atome de germanium correspond à une molécule de soude (32).

2°  $\text{GeO}_2$  *combiné*. — Dans les complexes isolés, le germanium est dosé à l'état de bioxyde par calcination du produit. La sensibilité de la méthode est environ de 1 p. 100.

## CHAPITRE II

### Combinaison de l'acide tartrique et du bioxyde de germanium.

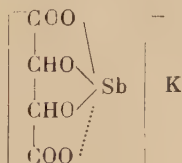
**Historique.** — L'acide tartrique grâce à l'action simultanée des fonctions acide et alcool, et son sel acide de potassium forment avec les oxydes minéraux des complexes qu'on désigne sous le terme général d'émétiques.

Le plus anciennement connu (1631) des dérivés métallotartriques est le tartre stibié dont la composition établie par Soubeiran (1824) correspond à la formule brute :  $\text{KSbO}, \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6, 1/2\text{H}_2\text{O}$ .

L'antimoine, qui est dissimulé à ses réactifs ordinaires peut être remplacé par l'arsenic, le bismuth. Tous ces corps appartiennent au groupe des corps appelés « émétiques vrais » par Baudran (19).

De nombreux travaux ont été effectués pour en déterminer la constitution (exposé détaillé dans un mémoire de Duquénois (4)). Dans la théorie de Jungfleisch (1878) on attribuait à l'émétique la constitution d'un éther-sel :  $\text{CO}_2\text{H} - \text{CHOH} - \text{CHO}(\text{SbO}) - \text{CO}_2\text{K}$ . Mais l'hypothèse d'une estérification des hydroxyles alcooliques par l'acide antimoneux a été réfutée par Darmois (20) qui réussit à obtenir l'émétique par une réaction instantanée. On considère maintenant l'émétique comme un complexe d'antimoine par coordination du métal au reste tartrique.

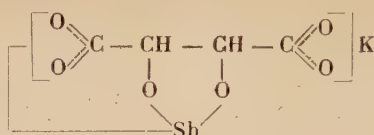
Rosenheim propose la formule :



dans laquelle l'antimoine posséderait la coordinence quatre.

Dans une étude plus récente par les spectres d'absorption infra-rouge, Girard et Lecomte (21) concluent à la présence, dans l'émétique, d'un groupement carboxyle ionisé normal et d'un groupement carboxyle ionisé perturbé par la liaison avec l'antimoine ou le bismuth.

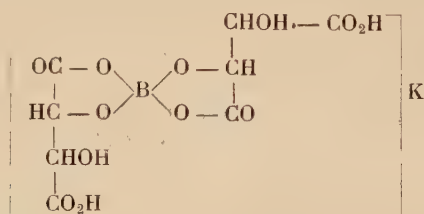
Ils écrivent la formule développée :



où la coordinence de l'antimoine n'est plus que de trois.

La structure de l'émétique prête donc encore à discussion.

Les complexes borotartriques ont fait l'objet de nombreuses études assez contradictoires. C'est ainsi que Lowry (22) a isolé un borotartrate potassique de formule brute  $\text{KB}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2, \text{H}_2\text{O}$  qui dériverait de l'acide boroditartrique ( $\text{BT}_2$ ), lequel se comporte comme un acide fort. Sa structure serait celle d'un « borospiranne » de Böeseken :



Mais, plus récemment (23), on a montré par méthode potentiométrique, qu'en solution il n'existait que l'ion  $[\text{BO}_2, \text{TH}]^-$ , ce qui confirmerait l'inexistence d'ions boroditartriques démontrée auparavant par polarimétrie (24).

La constitution des borotartrates est donc encore controversée.

La comparaison de la chimie du germanium avec celle du bore a déjà fait ressortir de nombreuses analogies (5). Il sera montré au cours de ce chapitre que l'acide germanique comme l'acide borique est complexé par l'acide tartrique, mais que le complexe formé est unique, aussi bien en solution qu'à l'état cristallisé.

**Étude en solution du complexe de l'acide tartrique et du germanium tétravalent.** — L'étude chimique des solutions d'oxyde de germanium et d'acide tartrique, indique la présence probable en solution d'un complexe formé entre ces deux constituants, ce que confirme l'étude physico-chimique.

L'acide tartrique cristallisé R. P. Prolabo, utilisé au cours de ce travail est l'acide naturel préparé à partir du tartre (tartrate acide de potassium) qui est contenu dans les résidus de fabrication du vin.

C'est l'isomère droit ou dextrogyre ou acide *d*-tartrique. Ses solutions titrées sont préparées par pesée du solide.

ESSAIS PRÉLIMINAIRES. — A. Tchakirian et P. Bévillard (25) avaient déjà signalé la dissimulation dans les solutions tartriques du germanium tétravalent vis-à-vis de ses réactifs spécifiques (10).

J'ai effectué les essais suivants :

L'hématéine donne avec  $\text{GeO}_2$ , en milieu acétique, une coloration et un précipité violets. En présence d'un excès d'acide tartrique, le même réactif ne provoque qu'une coloration rouge.

Le 3,4-dihydroxyazobenzène donne avec  $\text{GeO}_2$  en milieu faiblement chlorhydrique, un précipité rouge foncé. En présence d'acide-alcool en excès, on n'observe qu'une coloration rouge clair.

Enfin, le dihydroxy-3,4 phényl-4' azobenzène, réactif le plus sensible du germanium (permettant de déceler jusqu'à  $10^{-7}$  g de Ge dans  $1 \text{ cm}^3$  d'eau), a permis également de mettre en évidence une dissimulation du métal dans les solutions concentrées d'acide tartrique.

ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE (26). — Dans des volumes égaux d'une solution d'acide tartrique de concentration C (exprimée en masse de substance pour  $100 \text{ cm}^3$  de solution) on introduit des quantités croissantes de  $\text{GeO}_2$ , telles que les rapports moléculaires  $\text{GeO}_2/\text{acide tartrique}$  s'échelonnent entre 0 et 1,25 (au-delà, l'oxyde se dissout difficilement). Les solutions contenues dans des flacons bouchés à l'émeri sont placées à l'étuve à  $50^\circ \text{C}$ , et agitées de temps en temps. Elles deviennent limpides au bout de quelques jours par dissolution totale de l'oxyde.

Le pH de ces différentes solutions est mesuré au potentiopH-mètre Jouan, système Carpéni-Constant, muni d'une électrode de verre. On en déduit l'activité des ions  $\text{H}^+$  dans les mélanges considérés.

On mesure également la rotation optique  $\alpha$ , sous 2 dm d'épaisseur, des solutions ainsi préparées, pour les différentes radiations de l'arc au mercure. Les radiations utilisables en polarimétrie sont les raies violette, bleue, verte, jaune (doublet), de longueurs d'onde respectives :  $4358 \text{ \AA}$ ,  $5460 \text{ \AA}$ ,  $5769$  et  $5790 \text{ \AA}$ .

L'appareil utilisé pour la mesure de la rotation est le spectropolarimètre Jobin-Yvon.

La courbe de dispersion rotatoire  $\alpha = f(\lambda)$  est tracée pour chaque mélange étudié (fig. 3).

Les mesures ont été effectuées pour des solutions tartriques  $C = 6 \text{ p. } 100$  en grammes (ou  $0,4 \text{ M}$  en molarité).

*Remarque.* — Si on sait que la solubilité du bioxyde de germanium dans l'eau puré est de 5 p. 1 000, on constate qu'elle est augmentée de 10 fois environ dans les solutions tartriques ( $0,4 \text{ M}$ ), car la teneur en  $\text{GeO}_2$  de la dernière solution est de 50 p. 1 000 en grammes/ $\text{cm}^3$ .

*Résultats obtenus.* — J'ai représenté figures 1 et 2 les variations de la rotation  $\alpha_{5460 \text{ \AA}}$  et de l'activité  $|\text{H}^+|$  des solutions germanitartriques, en fonction du rapport moléculaire  $X = \text{Ge}/\text{acide tartrique}$ .



La courbe de la figure 2 :  $[H^+] = f(X)$  indique clairement (variation sensiblement linéaire de l'acidité en fonction des quantités croissantes d'oxyde, jusqu'à  $X = 1$ ), qu'il se forme en solution, non pas le sel simple : tartrate de germanium, mais probablement un acide complexe germani-

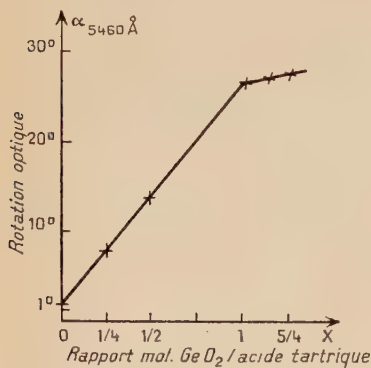


Fig. 1.

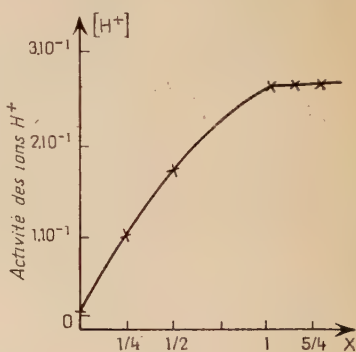


Fig. 2.

tartrique beaucoup plus fortement ionisé que les acides simples constituants.

Les courbes de la figure 1 (variation de la rotation optique  $\alpha$  d'une solution tartrique, en fonction des quantités croissantes de corps inactif) et de la figure 2, présentent un point anguleux pour le rapport moléculaire  $GeO_2$ /acide tartrique  $= 1$ .

Ce point correspond vraisemblablement à la formation d'un composé défini.

La courbe de dispersion rotatoire de ce mélange n'est plus modifiée par l'addition ultérieure d'acide germanique (fig. 3), ce qui est une preuve supplémentaire de l'existence d'un composé défini à dispersion caractéristique.

*Emploi de l'acide tartrique racémique.* — Quelques essais, effectués avec l'acide tartrique racémique, indiquent que ses solutions aqueuses subissent, en présence de  $GeO_2$  un abaissement de pH égal à celui qu'on observe dans les solutions de l'isomère droit.

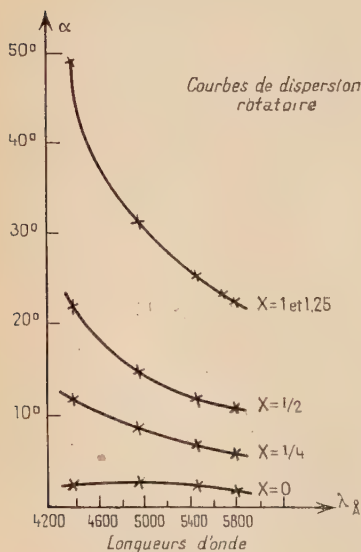


Fig. 3.

Les mélanges acide racémique-oxyde de germanium sont inactifs sur la lumière polarisée.

Nous continuerons donc à employer l'acide *d*-tartrique pour la suite de cette étude.

**Détermination de la formule du complexe par la méthode des variations continues.** — Pour déterminer la formule exacte du composé en solution, j'ai utilisé la méthode des variations continues appliquée à la rotation optique, à la conductibilité électrique et à l'activité des ions  $H^+$ , des mélanges aqueux acide tartrique-oxyde de germanium (1).

Cette méthode n'est valable que dans le cas où :

1° les constituants purs ont en solution des formules moléculaires bien définies;

2° les propriétés physiques envisagées sont additives par rapport aux constituants simples.

Ici ces deux conditions sont sensiblement satisfaites.

1) Les ions germaniques ne se combinent aux ions tartriques qu'à des *pH* acides. Or de nombreux auteurs s'accordent à reconnaître que l'oxyde de germanium en solution acide est sous la forme non condensée d'acide  $GeO_3H_2$  pratiquement non ionisé, puisque c'est un acide très fait le. La forme condensée, l'acide pentagermanique  $Ge_5O_{11}H_2$ , n'existerait que dans un domaine de *pH* très restreint voisin de 8 (27).

L'acide  $GeO_3H_2$  peut fort bien intervenir dans nos mélanges, sans que la forme des équations ou la nature des résultats s'en trouvent affectées, puisque sa molarité est identique à celle de  $GeO_2$  que nous emploierions constamment dans nos relations.

En ce qui concerne le second constituant des mélanges, l'acide tartrique, il est aisé de démontrer qu'aux *pH* acides il n'est pratiquement pas ionisé. En effet, si l'on désigne l'acide-alcool tartrique :



par  $TH_2$  (T symbolisant l'anion  $CO_2 - CHOH - CHOH - CO_2^{-2}$ ) on sait que sa première constante d'ionisation acide est de l'ordre de :

$$K_1 = \frac{|TH^-| \cdot |H^+|}{|TH_2|} \neq 10^{-3}.$$

A *pH* = 2 par exemple,  $|H^+| = 10^{-2}$  et la valeur du rapport  $\frac{|TH^-|}{|TH_2|}$  est de l'ordre du 1/10. Il est alors permis de négliger  $|TH^-|$  (et *a for-*

(1) La méthode spectrophotométrique a été écartée, car les corps purs n'absorbent pas la lumière, jusque dans l'ultra-violet lointain, et le complexe lui-même ne se manifeste par aucune modification de l'absorption.

tiori  $|T^{2-}|$  ) devant  $|TH_2|$  et considérer que l'acide-alcool est, dans nos expériences, presque entièrement sous la forme moléculaire  $TH_2$ .

2) Il a été vérifié que la conductibilité et l'activité  $|H^+|$  de l'acide-alcool, ainsi que celles de  $GeO_2$ , décroissent à peu près linéairement en fonction de la dilution.  $GeO_2$  très peu ionisé a une conductibilité et une acidité négligeables par rapport à celles de l'acide tartrique. Si on additionne les deux conductibilités (ou les activités  $|H^+|$ ) mesurées séparément de façon à maintenir constante la concentration moléculaire totale, on obtient donc sensiblement une droite.

En ce qui concerne la rotation optique  $\alpha$ , les mêmes remarques sont valables.

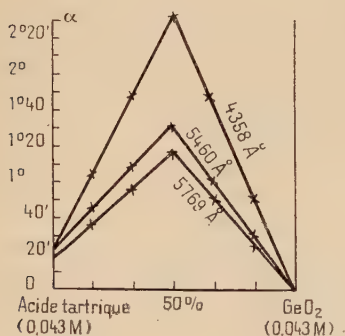


Fig. 4.

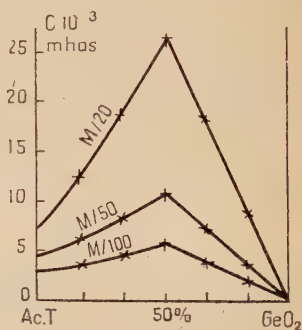


Fig. 5.

Cette propriété suit la règle d'additivité de Biot :

$$\alpha = [\alpha_1]C_1l + [\alpha_2]C_2l + \dots$$

la rotation produite par un mélange est la somme des rotations correspondant aux diverses substances actives considérées isolément, si celles-ci ne réagissent pas l'une sur l'autre.

COURBES EXPÉRIMENTALES. — Voici les résultats obtenus pour les solutions équimoléculaires d'oxyde de germanium et d'acide tartrique.

Les courbes de rotation optique  $\alpha$  des mélanges M/10, M/20, M/25, M/50 en fonction de leur composition présentent un maximum accentué pour 50 p. 100 de chacun des constituants quelle que soit la longueur d'onde utilisée (fig. 4).

Pour une composition identique, on observe un maximum aigu de conductibilité et de l'activité des ions  $H^+$  quelle que soit la concentration commune des deux corps purs entre 0,1 M et 0,01 M (fig. 5 et 6).

Ceci fixe la proportion même des constituants dans le complexe, qui

résulte par conséquent de la combinaison entre une molécule d'acide tartrique et une molécule de bioxyde  $\text{GeO}_2$  :



**STABILITÉ DU COMPLEXE.** — L'allure des courbes de variations continues pour les mélanges équimoléculaires (fig. 4, 5 et 6) laisse supposer que le complexe est très peu dissocié.

Cette hypothèse est confirmée par l'étude des mélanges non équimoléculaires.

Pour ceux-ci, dans tous les cas que nous avons envisagés, la « composition maximum »,  $X_M$  correspondait sensiblement à une réaction totale de formation. Il est évident que la précision sur la détermination de  $X_M$  est insuffisante pour calculer par cette méthode la constante de dissociation du complexe germanitartrique.

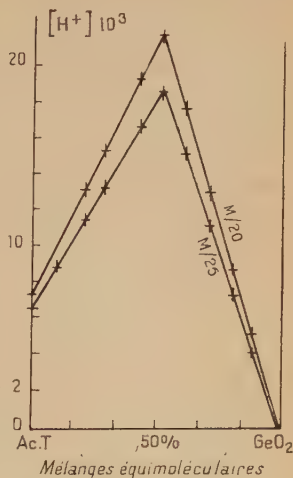


Fig. 6.

### CHAPITRE III

#### Domaine d'existence de l'ion germanitartrique et mesure de sa stabilité.

Dans la formation de complexe entre l'oxyde de germanium et l'acide tartrique  $\text{CO}_2\text{H} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CO}_2\text{H}$ , il est intéressant de déterminer quels sont les groupements fonctionnels organiques liés au germanium.

Dans ce but, j'ai étudié les modifications apportées à la courbe de titrage de l'acide-alcool par addition de  $\text{GeO}_2$ .

*Courbes potentiométriques de titrage.* — Réalisées à l'aide du potentiopH-mètre Jouan à trèfle cathodique, muni d'une électrode de verre, ces courbes sont représentées figure 7.

La courbe I traduit la neutralisation d'une solution d'acide tartrique de titre molaire (M/80) par la soude (N/10).

La courbe II traduit la neutralisation par  $\text{NaOH}$  (N/10) d'une solution de même concentration en acide tartrique, additionnée de  $\text{GeO}_2$  (M/20).

RÉALISATION EXPÉRIMENTALE. — Afin que le titre en anion tartrique libre ou complexé, ne varie pas au cours du titrage, les courbes ont été établies selon le mode opératoire suivant :

Pour chaque pointé j'ai prélevé 25 cm<sup>3</sup> d'une solution d'acide-alcool de titre molaire (M/40), ajouté N cm<sup>3</sup> de soude décinormale et dilué à 50 cm<sup>3</sup> de manière à obtenir une concentration finale en anion tartrique de (M/80).

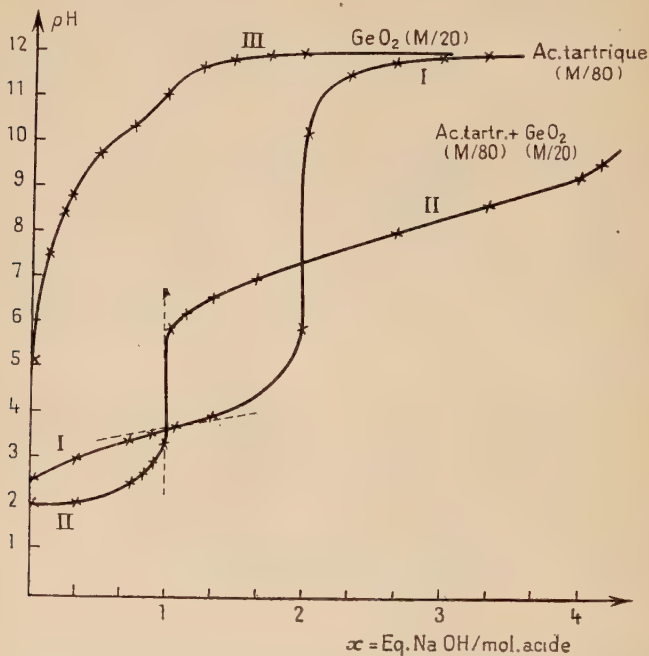


Fig. 7.

Le pH de chaque mélange ainsi préparé est porté en ordonnées et le nombre d'équivalents de soude ajouté par molécule tartrique, en abscisses (courbe I).

Pour la courbe II, j'ai opéré de la même manière avec une solution initiale (M/40) en acide tartrique et (M/10) en GeO<sub>2</sub>. Cette solution fut préparée en faisant dissoudre la quantité calculée d'oxyde de germanium dans l'eau à l'ébullition, pour obtenir la concentration (M/10) au litre. Le titre de cette solution est vérifié par dosage volumétrique (32). Puis la masse nécessaire d'acide tartrique dextrogyre est dissoute dans cette solution de façon à obtenir une concentration de (M/40) en acide-alcool, au litre.



ETUDE DES COURBES. — L'examen des courbes expérimentales permet de constater que la présence d'oxyde de germanium dans une solution d'acide tartrique modifie entièrement la forme de sa courbe de titrage.

La première partie de la branche acide est déplacée vers les  $pH$  plus faibles, tandis que la pente de la tangente au premier point d'inflexion, correspondant à la formation du tartrate acide de sodium, passe d'une valeur approximativement égale à l'unité (courbe I), à une valeur infinie (courbe II) indice de la formation d'un sel d'acide fort. La branche alcaline subit également un décalage important dans le sens des  $pH$  acides, lorsque  $GeO_2$  est ajouté.

*Existence d'acide complexe.* — Qualitativement, ces faits peuvent s'interpréter en supposant la formation de complexe entre l'acide tartrique et l'oxyde métallique.

En effet, écrivons le premier équilibre d'ionisation de l'acide-alcool :



En présence d'un cation capable de complexer l'ion tartrique acide, cet équilibre sera déplacé vers la droite, il y aura apparition de nouveaux ions  $H^+$  et la courbe de titrage subira un décalage vers les  $pH$  acides, ce qui est constaté expérimentalement.

Comme nous l'avons préalablement montré par la méthode des variations continues, il est vraisemblable que le complexe prend naissance par combinaison entre une molécule d'acide-alcool et une molécule de  $GeO_2$ . L'excès de  $GeO_2$  <sup>(1)</sup> ( $4Ge$  pour  $1TH_2$ ) au cours du titrage nous place dans des conditions où doit avoir lieu une formation quantitative du complexe, et la courbe II traduit la neutralisation de ce dernier par la soude.

Il est possible de déterminer au moyen de cette courbe le nombre et la force des acidités, le domaine d'existence ainsi que la formule du complexe germanitartrique.

Tout d'abord, il apparaît nettement que le complexe possède une fonction acide fort. En effet, lorsqu'on compare les courbes de titrage respectives de l'acide chlorhydrique et du complexe, établies à concentration molaire identique, celles-ci coïncident exactement dans leur branche acide (fig. 8).

Cette première constatation conduit à admettre pour le composé, identifié aux faibles  $pH$  entre une molécule d'acide tartrique et une molécule de  $GeO_2$ , une acidité forte par atome de germanium et par radical tartrique.

Le complexe serait par conséquent totalement ionisé en ion  $H^+$  et

(1) On a choisi l'excès de  $GeO_2$  parce que c'est un acide trop faible (courbe III, fig. 7) pour influencer sur la partie acide des courbes de titrage.

anion complexe à une charge négative, le germanium tétravalent faisant partie de l'anion.

*Dégradation du complexe.* — Après le premier point équivalent, la courbe II de la figure 7 semble indiquer une dégradation progressive de l'ion complexe en ses composants, par action des ions  $\text{OH}^-$ .

En comparant les courbes de titrage respectives de l'acide tartrique et du complexe, on constate en effet qu'elles se coupent en un point

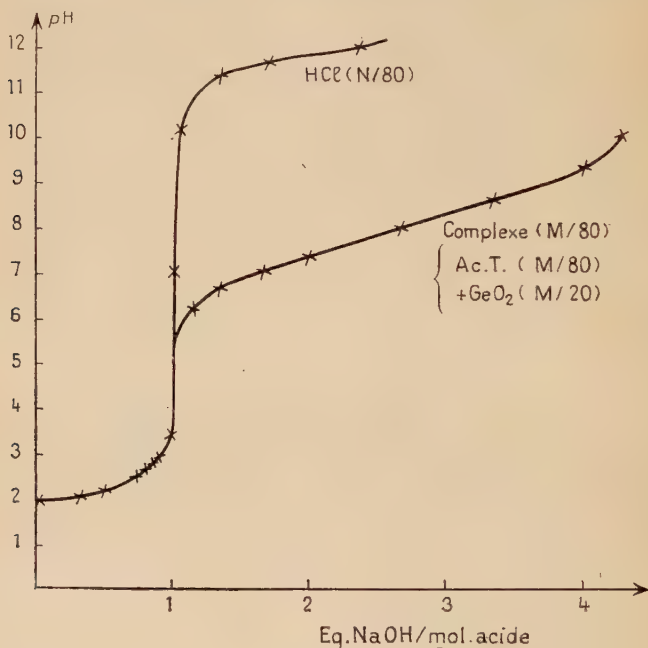


Fig. 8.

d'abscisse  $x = 2$ , et d'ordonnée  $\text{pH} = 7,5$  correspondant à la formation du tartrate neutre de sodium. En ce point, le complexe serait donc en grande partie décomposé en tartrate neutre et acide germanique non encore neutralisé.

On observe ensuite sur la courbe de titrage du complexe une partie tamponnée de  $\text{pH} 8$  à  $\text{pH} 9$ , caractérisant vraisemblablement la neutralisation de l'acide germanique, en excès dans la solution, et qui se trouve à ces  $\text{pH}$  sous forme condensée (30), (31) :



avec  $\text{pK}_1$  compris entre 8,5 et 9, ce qui corrobore nos suppositions.

Pour contrôler l'hypothèse d'une dégradation de l'ion complexe en milieu neutre et alcalin, j'ai étudié par polarimétrie l'influence du  $pH$  sur la stabilité de l'anion  $Ge^{IV}$ -tartrique.

**Etude polarimétrique de la décomposition.** — La neutralisation de l'acide complexe par la soude a été suivie au polarimètre Jobin et Yvon, en mesurant la rotation optique  $\alpha_{5460 \text{ Å}}$  d'un mélange d'acide tartrique dextrogyre et d'oxyde de germanium en solution aqueuse, additionnée de quantités croissantes de soude.

L'essai est effectué en présence d'un excès de  $GeO_2$  sans influence sur le pouvoir rotatoire, afin que tout l'acide-alcool soit complexé. Dans ces conditions on peut considérer la rotation optique du mélange initial

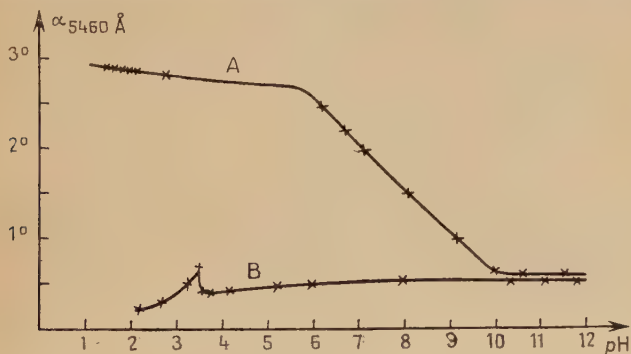


Fig. 9.

comme étant due uniquement au complexe et proportionnelle à sa concentration  $Z$ .

La variation de  $\alpha$  avec le  $pH$  doit donc en principe (toutes choses égales d'ailleurs) représenter la variation de  $Z$  en fonction du  $pH$ .

**MODE OPÉRATOIRE.** — 20 cm<sup>3</sup> du mélange germanitartrique (M/24) en acide-alcool et (M/8) en  $GeO_2$  ont été additionnés de quantités croissantes de soude deux fois normale, et la rotation optique  $\alpha$  mesurée sous 2 dm d'épaisseur pour la raie verte du mercure ( $\alpha = 5460 \text{ Å}$ ). Comme la quantité de soude versée n'excède pas 1,5 à 2 cm<sup>3</sup>, on peut considérer la variation de volume qui en résulte comme négligeable.

On mesure également le  $pH$  de chaque mélange.

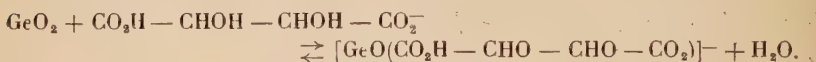
Sur la figure 9, la courbe A représente les variations de  $\alpha_{5460 \text{ Å}}$  du complexe en fonction du  $pH$ , assimilable à la courbe  $Z = f(pH)$ .

On voit que  $\alpha$  garde une valeur sensiblement constante jusqu'à  $pH$  5,5-6, correspondant à l'addition d'un équivalent de soude. Puis la courbe décroît régulièrement pour atteindre un palier aux environs du  $pH$  10, qui rejoint la courbe de neutralisation polarimétrique de l'acide tartrique pur (courbe B, fig. 9).

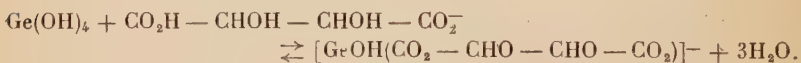
On peut en conclure à l'existence d'un anion condensé germanitartrique monovalent, stable jusqu'aux environs de  $pH$  6, décomposé graduellement en constituants moins actifs sur la lumière polarisée, par action des ions  $OH^-$ .

A  $pH$  10 environ, la décomposition semble totale, puisque  $\alpha$  tend vers une valeur limite égale à la rotation du tartrate de sodium neutre.

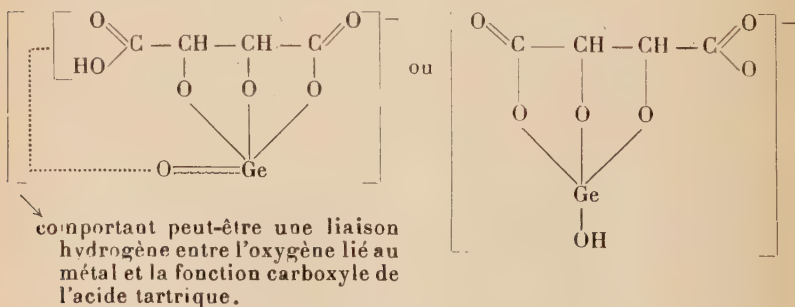
**Structure de l'anion complexe.** — Pour satisfaire aux conditions de valence dans la formation du composé qui vient d'être étudié, le seul mode de liaison probable entre la molécule organique et l'oxyde métallique semble être celui où le radical  $\text{>Ge}=\text{O}$  est lié par covalence à l'ion tartrique dicoordiné :  $\text{CO}_2\text{H}-\text{CHO}-\text{CHO}-\text{CO}_2^-$ , selon la réaction d'équilibre :



Si l'oxyde de germanium en solution aqueuse est considéré comme de l'hydroxyde germanique  $\text{Ge}(\text{OH})_4$ , la réaction de formation de l'émétique de germanium devient :



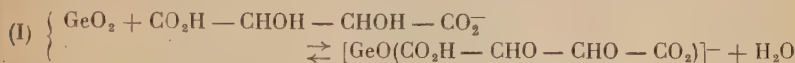
L'augmentation du pouvoir rotatoire, constatée lors de la formation du complexe, semble indiquer une structure chélatée (37). On peut attribuer à l'ion complexe l'une ou l'autre des formules suivantes, où le germanium semble être tétracoordiné :



Si l'on sait en outre que les fonctions alcools ou phénols multiples ont la propriété de complexer le germanium tétravalent (6), (10), l'une ou l'autre des structures envisagées pour le complexe  $\text{Ge}^{\text{IV}}$ -acide tartrique est plausible.

## Mesure de la stabilité du complexe.

**Méthode de calcul.** — La stabilité de l'anion condensé formé au cours de la réaction :



n'a pu être déterminée, comme on l'a déjà vu, par la méthode des variations continues du fait que l'ion complexe est trop peu dissocié.

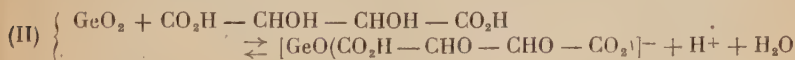
Cependant, si l'on parvient à calculer séparément la concentration de tous les termes de l'équation (I), il sera possible d'évaluer la constante de dissociation de l'anion complexe.

Nous définissons dans la zone de  $pH$  comprise entre 1,5 et 4 environ, et à force ionique  $\mu$  donnée, une constante apparente :

$$K_{\mu} = \frac{(\text{GeO}_2) \cdot (\text{CO}_2\text{H} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CO}_2^-)}{(\text{GeO}(\text{CO}_2\text{H} - \text{CHO} - \text{CHO} - \text{CO}_2)^-)}$$

où les termes entre parenthèses désignent les concentrations.

Aux  $pH$  très acides ( $pH < 2$ ) l'ionisation de l'acide-atcool est négligeable. Il est préférable d'écrire la réaction de formation du complexe sous forme moléculaire :



avec :

$$K'_{\mu} = \frac{(\text{GeO}_2) \cdot (\text{CO}_2\text{H} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CO}_2\text{H})}{[\text{GeO}(\text{CO}_2\text{H} - \text{CHO} - \text{CHO} - \text{CO}_2)]^- \cdot (\text{H}^+)} = \frac{(\text{GeO}_2) \cdot (\text{CO}_2\text{H} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CO}_2\text{H})}{(\text{GeO}(\text{CO}_2\text{H} - \text{CHO} - \text{CHO} - \text{CO}_2)^-)^2}$$

Il apparaît immédiatement que les constantes d'équilibre apparentes  $K_{\mu}$  et  $K'_{\mu}$  sont reliées entre elles par l'intermédiaire de la première constante d'acidité  $k_1$  de l'acide tartrique à la force ionique  $\mu$ , au moyen de la formule :

$$\frac{K_{\mu}}{K'_{\mu}} = k_1.$$

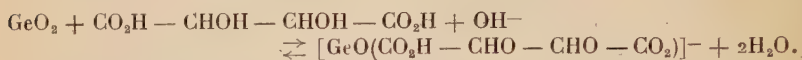
On peut montrer que la connaissance de la concentration des ions  $\text{H}^+$  (désignée par  $(\text{H}^+) =$  concentration de l'hydrogène en ion/g par litre) dans un mélange germanitartrique considéré, au cours du titrage par la soude, suffit pour calculer les concentrations de tous les autres ions ou molécules présents dans la solution.

Voici le principe du calcul.



Soit une solution contenant  $C$  molécules d'acide-alcool et  $C$  <sup>(1)</sup> molécules d'oxyde de germanium au litre, à laquelle on ajoute  $x$   $C$  molécule de soude ( $x$  représente par conséquent le nombre d'équivalents  $\text{NaOH}$  par atome de germanium).

On a, en première approximation, la réaction de neutralisation suivante :



Aux faibles  $p\text{H}$ , l'acide faible germanique n'étant pas ionisé existe à l'état libre uniquement sous forme moléculaire  $\text{GeO}_2$ . Mais l'acide tartrique, au cours du titrage est en équilibre avec ses formes ionisées : l'ion tartrique acide et l'ion tartrique neutre.

En désignant par  $(\text{GeO}_2)$ ,  $(\text{TH}_2)$ ,  $(\text{TH}^-)$ ,  $(\text{T}^{2-})$  et  $Z$  les concentrations respectives en oxyde minéral libre, en particules tartriques libres et en ion complexe, les conditions expérimentales se traduisent par les relations suivantes :

- (1)  $C = (\text{GeO}_2) + Z,$
- (2)  $C = (\text{TH}_2) + (\text{TH}^-) + (\text{T}^{2-}) + Z,$
- (3)  $Cx + (\text{H}^+) = (\text{TH}^-) + 2(\text{T}^{2-}) + Z,$

en écrivant que les ions  $\text{H}^+$  libérés par l'ionisation des différents acides en équilibre existent à l'état libre, ou ont été neutralisés par la soude versée jusqu'au premier point équivalent, et si on tient compte du fait que le complexe est un monoacide fort.

Deux autres relations sont fournies par les constantes d'ionisation connues de l'acide tartrique :

- (4)  $k_1 = \frac{(\text{TH}^-) \cdot (\text{H}^+)}{(\text{TH}_2)}.$
- (5)  $k_2 = \frac{(\text{T}^{2-}) \cdot (\text{H}^+)}{(\text{TH}^-)}.$

Les valeurs numériques de  $k_1$  et  $k_2$  ont été déterminées à force ionique constante  $\mu = 1$ , à laquelle sont effectuées toutes nos mesures ultérieures.

Nos valeurs  $k_1 = 3,3 \cdot 10^{-3}$  et  $k_2 = 2,05 \cdot 10^{-4}$  sont en parfait accord avec celles qu'avait obtenues Lourijsen-Teyssèdre (23).

Les grandeurs  $(C, x, k_1, k_2$  et  $(\text{H}^+))$  étant connues, il reste à déterminer les cinq inconnues  $(\text{GeO}_2)$ ,  $(\text{TH}^-)$ ,  $(\text{TH}_2)$ ,  $(\text{T}^{2-})$  et  $Z$  par résolution du système à cinq équations linéaires qu'on vient de poser :

(1) J'ai dû éviter l'excès de l'un ou l'autre des constituants du mélange, afin de me placer dans les conditions les plus favorables à la détermination de  $K_\mu$ , c'est-à-dire celles qui permettent une dissociation plus grande de l'anion complexe.

On obtient :

$$(a) \quad (TH^-) = \frac{C(1-x) - (H^+)}{\frac{(H^+)}{k_1} - \frac{k_2}{(H^+)}}$$

$$(a') \quad (TH_2) = (TH^-) \frac{(H^+)}{k_1},$$

$$(b) \quad Z = Cx + (H^+) - (TH^-) \cdot \left(1 + \frac{2k_2}{(H^+)}\right),$$

d'où :

$$(c) \quad (GeO_2) = C - Z.$$

Toutes les données existent pour le calcul de :

$$K_\mu = \frac{(GeO_2)(TH^-)}{Z} \quad \text{et} \quad K'_\mu = \frac{(GeO_2)(TH_2)}{Z.(H^+)}.$$

**Partie expérimentale.** — TRACÉ DES COURBES ÉLECTROMÉTRIQUES DE TITRAGE DU MÉLANGE GERMANITARTRIQUE A DIFFÉRENTES CONCENTRATIONS. — En opérant à force ionique sensiblement constante, par introduction dans la solution à titrer d'un excès de sel neutre, on stabilise les coefficients d'activité des divers ions et la loi d'action de masses peut s'appliquer aux concentrations.

L'électrolyte indifférent choisi est le chlorure de sodium, de concentration au moins vingt fois plus grande que celle du réactif le plus concentré.

Le mode opératoire employé est le suivant :

On prépare, en solution dans le chlorure de sodium (1M) :

1° 100 cm<sup>3</sup> d'un mélange équimoléculaire (M/20) en acide tartrique et oxyde de germanium, correspondant au mélange des corps réagissants, avant toute addition de base ( $x = 0$ ).

2° 200 cm<sup>3</sup> d'un mélange équimoléculaire (M/20) en tartrate acide de sodium et GeO<sub>2</sub>, correspondant à l'addition d'un équivalent de soude ( $x = 1$ ).

3° 100 cm<sup>3</sup> d'un mélange de même concentration en tartrate neutre de sodium et GeO<sub>2</sub>, correspondant à l'addition de deux équivalents de soude ( $x = 2$ ).

Les solutions 1) et 2) puis 2) et 3) sont mélangées dans les rapports voulus pour réaliser les différents degrés de neutralisation  $x$ , compris entre 0 et 2, de dixième en dixième d'unité.

Pour chaque valeur de  $x$  on réalise plusieurs dilutions (M/50, M/125, M/312,5) par addition d'une solution de NaCl (1M). Grâce à cette façon d'opérer on maintient rigoureusement constante, pour chaque dilution, la concentration totale des corps réagissants, au cours du titrage.

La force ionique restée pratiquement constante est égale à  $\mu = 1$ .

On a pu mesurer la concentration en ions hydrogène (H<sup>+</sup>), de chaque

mélange grâce à la courbe d'étalonnage de l'électrode de verre, qui est sensiblement une droite représentant la fonction  $pH = f[-\log (H^+)]$ .

L'étalonnage a été effectué à force ionique  $\mu = 1$ , au moyen de solutions titrées d'acide chlorhydrique dans le chlorure de sodium (1M).

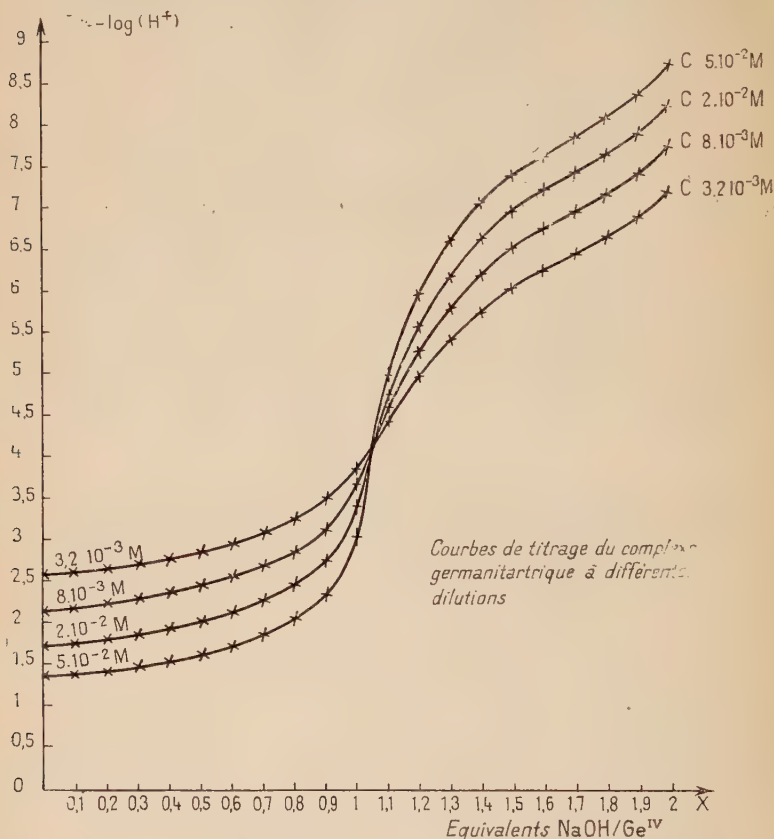


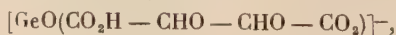
Fig. 10.

J'ai représenté figure 10 les courbes de titrage :

—  $-\log (H^+) = f(x)$  des solutions germanitartriques à différentes concentrations, à la température de  $18^\circ \text{C}$ .

**Résultats tirés de l'examen des courbes figure 10.** — A) MESURE DES CONSTANTES D'ÉQUILIBRE APPARENTES  $K_\mu$  ET  $K'_\mu$  A LA FORCE IONIQUE  $\mu = 1$ .

— La constante d'instabilité  $K_\mu$  de l'ion complexe :



ainsi que la constante  $K'_\mu$  ont été évaluées au moyen des courbes de la figure 10, entre  $x=0$  et  $x=0,8$ .

Les résultats ont été résumés dans les tableaux I, II et III.

*Erreur relative commise sur la constante d'équilibre  $K_\mu$  :*

$$\frac{dK_\mu}{K_\mu} \leq \frac{d(\text{GeO}_2)}{(\text{GeO}_2)} + \frac{d(\text{TH}^-)}{(\text{TH}^-)} + \frac{dZ}{Z}$$

$$dZ \simeq d[Cx + (\text{H}^+)] \simeq d(\text{H}^+),$$

si on néglige l'erreur commise sur le terme  $(\text{TH}^-) \cdot \left(1 + \frac{2k_2}{(\text{H}^+)}\right)$  lui-même très petit, dans l'expression (b) donnant la valeur de  $Z$  :

$$d(\text{GeO}_2) = d(C - Z) \simeq d(\text{H}^+).$$

Dérivons logarithmiquement l'expression (a) donnant la concentration de l'ion  $\text{TH}^-$  :

$$\frac{d(\text{TH}^-)}{(\text{TH}^-)} \leq \frac{d[C(1-x) - (\text{H}^+)]}{C(1-x) - (\text{H}^+)} + \frac{d\left[\frac{(\text{H}^+)}{k_1} - \frac{k_2}{(\text{H}^+)}\right]}{\frac{(\text{H}^+)}{k_1} - \frac{k_2}{(\text{H}^+)}}.$$

Cette expression se simplifie lorsque le terme  $\frac{k_2}{(\text{H}^+)}$  est si petit que l'erreur commise sur lui est négligeable.

On a alors :

$$\frac{d(\text{TH}^-)}{(\text{TH}^-)} \simeq \frac{d(\text{H}^+)}{C(1-x) - (\text{H}^+)} + \frac{d(\text{H}^+)}{(\text{H}^+)}.$$

L'erreur relative sur  $K_\mu$  est donc le plus souvent de l'ordre de :

$$\frac{dK_\mu}{K_\mu} \simeq \frac{d(\text{H}^+)}{(\text{GeO}_2)} + \frac{d(\text{H}^+)}{C(1-x) - (\text{H}^+)} + \frac{d(\text{H}^+)}{(\text{H}^+)} + \frac{d(\text{H}^+)}{Z}$$

dont tous les termes sont calculables, et dépendent de la précision des déterminations de  $\text{pH}$  qu'on évalue à 0,01 unité près.

Les erreurs principales sont :

$$\frac{d(\text{H}^+)}{C(1-x) - (\text{H}^+)} \quad \text{et} \quad \frac{d(\text{H}^+)}{(\text{GeO}_2)}$$

car les termes au dénominateur sont très petits.

Il ressort de nos calculs que l'erreur relative  $dK_\mu/K_\mu$ , calculée pour la concentration  $C=5 \cdot 10^{-2}$  M varie suivant les valeurs de  $x$ , de 35 p. 100 (pour  $x=0,8$ ) à 90 p. 100 (pour  $x=0$ ). A concentration donnée, la précision est donc meilleure pour les valeurs élevées du degré de neutralisation.

Pour les concentrations plus faibles, l'erreur est encore plus grande :

$\frac{dK_\mu}{K_\mu}$  n'est jamais inférieure à 57 p. 100.

TABLEAU I. —  $C = 5.10^{-2}$  M

$x$	$-\log (H^+)$	$(H^+) \times 10^2$	$(TH^-) \times 10^4$	$(TH_2) \times 10^8$	$(GeO_2) \times 10^2$	$Z \times 10^2$	$(K_{\mu} = 1) \times 10^6$	$(K'_{\mu} = 1) \times 10^3$
0	1,32	4,78	1,51	2,18	0,23	4,76	7,4	2,2
0,2	1,42	3,80	1,74	1,99	0,22	4,78	7,8	2,4
0,3	1,48	3,31	1,99	1,99	0,21	4,79	8,7	2,6
0,4	1,54	2,88	1,37	1,19	0,12	4,88	3,3	1,01
0,5	1,63	2,34	2,25	1,59	0,18	4,82	8,0	2,5
0,6	1,73	1,86	2,49	1,40	0,16	4,83	8,2	2,4
0,7	1,86	1,38	2,88	1,20	0,15	4,85	8,7	2,6
0,8	2,03	0,933	2,39	0,68	0,09	4,91	4,3	1,52

TABLEAU II. —  $C = 2.10^{-2}$  M

$x$	$-\log (H^+)$	$(H^+) \times 10^2$	$(TH^-) \times 10^4$	$(TH_2) \times 10^3$	$(GeO_2) \times 10^3$	$Z \times 10^2$	$(K_{\mu} = 1) \times 10^6$	$(K'_{\mu} = 1) \times 10^3$
0,2	1,81	1,54	1,28	0,59	0,73	1,93	4,9	1,4
0,3	1,87	1,34	1,48	0,6	0,75	1,92	5,7	1,7
0,4	1,94	1,14	1,74	0,6	0,78	1,92	7,0	2,1
0,5	2,02	0,95	1,58	0,46	0,61	1,94	4,9	1,4
0,6	2,12	0,76	1,85	0,42	0,61	1,94	5,8	1,7

TABLEAU III. —  $C = 8.10^{-3}$  M

$x$	$-\log (H^+)$	$(H^+) \times 10^3$	$(TH^-) \times 10^4$	$(TH_2) \times 10^4$	$(GeO_2) \times 10^3$	$Z \times 10^3$	$(K_{\mu} = 1) \times 10^6$	$(K'_{\mu} = 1) \times 10^3$
0,3	2,27	5,37	1,44	2,34	0,38	7,62	7,1	2,1
0,4	2,34	4,57	1,71	2,36	0,41	7,58	9,0	2,7
0,5	2,42	3,8	1,81	2,08	0,40	7,60	9,2	2,7
0,6	2,52	3,02	2,12	1,94	0,42	7,58	10	3,1



Dans les limites de l'erreur, il apparaît que les valeurs obtenues pour la constante apparente  $K_\mu$  présentent une bonne concordance et donnent en moyenne, à la force ionique  $\mu = 1$  et à  $18^\circ \text{C}$  :

$$K_\mu \simeq 7 \cdot 10^{-6} \quad \text{ou} \quad 10^{-5,2}$$

ou encore :

$$K_\mu = (7 \pm 3) \cdot 10^{-6}.$$

*Erreur relative commise sur la constante apparente  $K'_\mu$*

$$K'_\mu = \frac{(\text{GeO}_2) \cdot (\text{TH}_2)}{Z \cdot (\text{H}^+)}$$

$$\frac{dK'_\mu}{K'_\mu} \simeq \frac{d(\text{H}^+)}{(\text{GeO}_2)} + \frac{d(\text{H}^+)}{C(1-x) - (\text{H}^+)} + \frac{d(\text{H}^+)}{Z} + \frac{3d(\text{H}^+)}{(\text{H}^+)}.$$

L'erreur relative commise sur la constante d'équilibre  $K'_\mu$  est donc légèrement supérieure à celle commise sur  $K_\mu$ ,  $\frac{d(\text{H}^+)}{Z}$  étant en général de l'ordre de 2 p. 100.

$\frac{d(\text{H}^+)}{Z}$  n'est en général que de 1 p. 100.

Les valeurs que nous avons obtenues pour  $K'_\mu$  sont donc concordantes aux erreurs d'expérience près.

*En résumé*, l'acide tartrique donne avec l'oxyde de germanium le complexe  $[\text{GeO}(\text{CO}_2\text{H} - \text{CHO} - \text{CHO} - \text{CO}_2)]\text{H}^{(1)}$  et l'on a obtenu à force ionique constante  $\mu = 1$ , une constante apparente :

$$K_{18^\circ} = \frac{(\text{GeO}_2) \cdot (\text{CO}_2\text{H} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CO}_2^-)}{(\text{GeO}(\text{CO}_2\text{H} - \text{CHO} - \text{CHO} - \text{CO}_2)^-)} \simeq 7 \cdot 10^{-6}.$$

C'est un complexe beaucoup plus stable que les acides ortho-diphénol-germaniques de P. Bévillard, dont il attribuait à la constante d'équilibre :

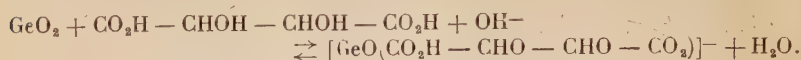
$$K = \frac{C_{\text{GeO}_2} \cdot C_p^3}{C_{\text{complexe}} \cdot C^2\text{H}^+},$$

la valeur 4,5 à  $20^\circ \text{C}$  (10), ou que les acides borotartriques étudiés par de nombreux chercheurs.

B) ÉTUDE DES COURBES POTENTIOMÉTRIQUES DE TITRAGE APRÈS LE POINT ÉQUIVALENT. — On observe sur les courbes de la figure 10, un premier point d'inflexion dont le pH ne varie pas par dilution (point

(<sup>1</sup>) L'hydrogène d'un des carboxyles tartriques n'est pas complexé puisque sa neutralisation n'amène aucune modification dans la stabilité du complexe.

isohydrigue), et qui pourrait correspondre en première approximation à la réaction d'équilibre :



En ce point, difficile à situer avec précision ( $1,03 \leq x \leq 1,05$ ), des calculs effectués à l'aide des formules précédemment établies, en vue de déterminer la concentration de tous les constituants du mélange, ont donné les résultats suivants : les concentrations d'anion tartrique  $\text{TH}^-$  et d'acide  $\text{TH}_2$  libres, en équilibre avec l'ion complexe sont très faibles. Par exemple, pour une concentration initiale :  $C = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ , on trouve au point  $x = 1,04$  :

$$\begin{aligned} (\text{TH}^-) &= 8 \cdot 10^{-4} \text{ M} = 0,016 \text{ C} \\ (\text{TH}_2) &= 1,94 \cdot 10^{-5} \text{ M} = 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ C}. \end{aligned}$$

La concentration d'acide germanique libre est également petite, de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ . Ces chiffres prouvent que la neutralisation totale du mélange complexe n'exigerait que très peu de soude, et les  $p\text{H}$  devraient croître très rapidement avec  $x$  dans la zone d'équivalence. Dans l'éventualité du seul phénomène de neutralisation d'acide fort monoacide par une base forte, la partie alcaline des courbes devrait atteindre théoriquement, pour deux équivalents de soude ajoutés, des valeurs de  $p\text{H}$  variant entre 11,5 (pour la plus faible concentration  $C = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ) et 12,7 (pour  $C = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ).

Or, entre  $x = 1,5$  et  $x = 2$  on observe une légère inflexion se déplaçant parallèlement à elle-même par dilution, tandis que les  $p\text{H}$  restent toujours inférieurs à 8,75. Ce décalage important de  $p\text{H}$ , ainsi que l'aspect des courbes expérimentales ne peuvent s'expliquer que par une action des ions  $\text{OH}^-$  sur l'ion complexe.

Byé (28) et Souchay (29) ont montré que lorsque des ions ou des molécules entières en solution de dilution  $V$  s'unissent (ou se dégradent) pour donner des ions ou des molécules condensées (ou au contraire plus simples), dans un certain domaine de  $p\text{H}$  la variation du  $p\text{H}$  en fonction du logarithme de la dilution reste constante.

Cette constante ne dépend que des coefficients de condensation (ou de dégradation) et non du degré de neutralisation. P. Souchay (29) a déterminé la valeur de la constante dans le cas d'un système à plusieurs composants.

C'est une relation de la forme :

$$(1) \quad \frac{dp\text{H}}{d \log V} = \frac{dp\text{H}}{d(-\log C_i)} = \frac{\Sigma n - \Sigma n'}{P}.$$

$\Sigma n$  exprimant la somme des coefficients des corps réagissant avec les ions  $\text{OH}^-$  pour une condensation (ou une dégradation),  $\Sigma n'$  la somme

des corps résultants et P la quantité d'ions  $\text{OH}^-$  nécessaires à une réaction totale.

On a vu précédemment que le complexe germanitartrique semblait se dégrader sous l'action des ions  $\text{OH}^-$ . Pour le vérifier de façon quan-

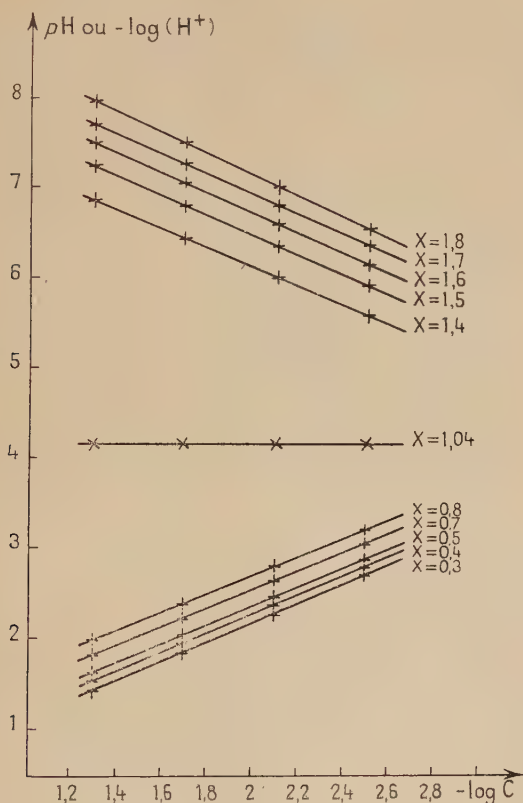


Fig. 11.

titative, j'ai tracé les courbes de dilution :  $\text{pH} = f(-\log C)$  pour différentes valeurs du degré de neutralisation  $x$  de l'acide complexe (fig. 11).

On voit qu'après le point isohydrique la pente  $\frac{d\text{pH}}{d(-\log C)}$  devient négative ; si on se reporte à la relation de Souchay on voit que cela équivaut à :  $\Sigma n' > \Sigma n$ , c'est-à-dire qu'il se produirait sous l'action des ions  $\text{OH}^-$  une augmentation du nombre de particules dans la solution. Ceci ne peut avoir lieu dans le cas présent que si le complexe se dégrade.

Une décomposition de l'ion complexe en ses deux constituants, pour un ion  $\text{OH}^-$  ajouté, se traduirait par une pente  $\frac{dpH}{d(-\log C)} = -1$ .

C'est sensiblement ce que donne l'expérience entre  $x = 1,4$  et  $x = 2$  (fig. 11).

*Calcul de la constante de dégradation de l'ion complexe.* — On peut essayer de calculer la constante de dégradation :

$$K_D = \frac{(\text{GeO}_2) \cdot (\text{T}^{2-})}{(\text{complexe}) \cdot (\text{OH}^-)}$$

(à force ionique  $\mu = 1$ ) au moyen de deux procédés différents.

a) En déduisant  $K_D$  de la constante d'équilibre  $K_\mu$  de l'ion complexe, à l'aide de la transformation suivante :

$$K_\mu = \frac{(\text{GeO}_2) \cdot (\text{TH}^-)}{(\text{complexe})}$$

Multiplions numérateur et dénominateur par  $(\text{T}^{2-}) \cdot (\text{H}^+)$  :

$$K_\mu = \frac{(\text{GeO}_2) \cdot (\text{T}^{2-}) \cdot (\text{H}^+) \cdot (\text{TH}^-)}{(\text{complexe}) \cdot (\text{H}^+) \cdot (\text{T}^{2-})}$$

or :

$$\frac{(\text{GeO}_2) \cdot (\text{T}^{2-}) \cdot (\text{H}^+)}{(\text{complexe})} = K_D \cdot K_e \quad \text{avec :} \quad K_e = (\text{H}^+) \cdot (\text{OH}^-)$$

et :

$$\frac{(\text{TH}^-)}{(\text{T}^{2-}) \cdot (\text{H}^+)} = \frac{1}{K_2} \quad (K_2 = 2^{\text{e}} \text{ constante d'ionisation de } \text{TH}_2).$$

Il vient donc :

$$K_\mu = \frac{K_D \cdot K_e}{K_2}$$

et :

$$K_D = \frac{K_\mu \cdot K_2}{K_e}$$

dont tous les termes sont connus :

$$K_\mu \simeq 7 \cdot 10^{-6} \text{ en moyenne, } K_2 = 2,05 \cdot 10^{-4} \quad \text{et} \quad K_e = 10^{-14}$$

le calcul donne :  $K_D \sim 1,4 \cdot 10^5$  à force ionique 1.

b) Il est possible de calculer  $K_D$  au moyen du pH de demi-décomposition du complexe.

Supposons que pour  $x = 1,5$  le complexe soit à moitié décomposé (puisque la décomposition ne commence qu'à  $x = 1$  et se termine à  $x = 2$ ).

Si  $Z$  est la concentration de l'ion complexe au point d'équivalence, elle n'est plus que de  $\frac{Z}{2}$  pour  $x = 1,5$ . En ce point  $(\text{GeO}_2) = (\text{T}^{2-}) = \frac{Z}{2}$

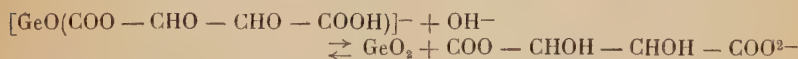
L'expression donnant la constante de dégradation est égale en ce point à :

$$K_D = \frac{Z}{2} \cdot \frac{(\text{H}^+)}{K_e}.$$

Nos calculs ont donné les résultats suivants :

C	Z (valeur moyenne)	pH ( $x = 1,5$ )	(H <sup>+</sup> )	K <sub>D</sub>
5.10 <sup>-2</sup>	4, 9.10 <sup>-2</sup>	7,35	4,46.10 <sup>-8</sup>	1,09.10 <sup>5</sup>
2.10 <sup>-2</sup>	1,94.10 <sup>-2</sup>	6,94	1,15.10 <sup>-7</sup>	1,11.10 <sup>5</sup>
8.10 <sup>-3</sup>	7, 6.10 <sup>-3</sup>	6,47	3,39.10 <sup>-7</sup>	1,29.10 <sup>5</sup>
3,2.10 <sup>-3</sup>	3.10 <sup>-3</sup>	6,05	8,91.10 <sup>-7</sup>	1, 4.10 <sup>5</sup>

La concordance des valeurs obtenues pour  $K_D$  au moyen des deux procédés est très satisfaisante, et vérifie la justesse de notre hypothèse d'une dégradation du complexe en ses constituants sous l'action des ions OH<sup>-</sup>, qu'on pourrait formuler :



avec :

$$K_D = \frac{(\text{GeO}_2) \cdot (\text{CO}_2 - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CO}_2^{2-})}{(\text{GeO}(\text{CO}_2 - \text{CHO} - \text{CHO} - \text{CO}_2\text{H})^-) \cdot (\text{OH}^-)} = 1,25 \cdot 10^5.$$

**Préparation du complexe à l'état cristallisé.** — L'acide germanitartrique en solution a été obtenu en cristaux incolores, translucides, par évaporation d'une solution contenant l'acide tartrique et l'oxyde de germanium en proportions équimoléculaires.

A notre connaissance aucun acide complexe de la classe des composés métallotartriques n'avait pu être isolé jusqu'ici.

La liqueur après réduction de volume par évaporation rapide sous vide sec est abandonnée à l'air pour une évaporation lente qui permet d'obtenir de plus gros cristaux.

Le composé étant extrêmement soluble, il ne se dépose que lorsque la solution est réduite presque à sec. A partir d'un mélange deux fois plus concentré en acide tartrique qu'en  $\text{GeO}_2$ , on arrive à isoler (mais la cristallisation est beaucoup plus lente) un composé, dont les résultats



d'analyse et le diagramme de rayons X montrent qu'il est identique au précédent. Les cristaux recueillis sont recristallisés dans l'eau.

**ANALYSE DU COMPOSÉ.** — Les cristaux sont pulvérisés et séchés à poids constant à 100° C.

Le germanium est dosé sous forme de bioxyde  $\text{GeO}_2$ .

Le carbone et l'hydrogène ont été dosés par les méthodes de micro-analyse organique au Laboratoire Municipal de Paris. Le composé répond à la formule globale  $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)\text{GeO}_2$ .

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 17,29 ; H, 3,06 ;  $\text{GeO}_2$ , 43,7. — *Calc.* : C, 18,8 ; H, 3,14 ;  $\text{GeO}_2$ , 44,1.

L'écart observé pour le dosage du carbone doit être attribué au pourcentage élevé du résidu d'oxyde minéral qui retient toujours un peu de carbone.

Ces cristaux constituent un composé parfaitement défini, car ni leur aspect, ni leur composition ne sont modifiés par des dissolutions et des cristallisations successives.

**Propriétés du solide.** — Les cristaux sont hygroscopiques, très solubles dans l'eau et l'alcool.

Ils cristallisent sans eau, comme l'indiquent les résultats d'analyse, et la courbe de thermogravimétrie effectuée à la thermobalance de Chévenard.

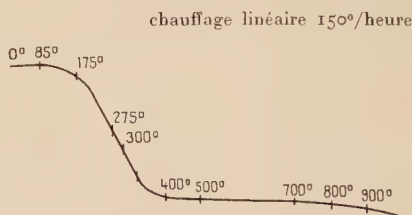


Fig. 11 bis.

Courbe de thermogravimétrie de l'acide germanitartrique.

Cette courbe indique une décomposition (qui semble commencer vers 175° C) sans perte d'eau préalable car on n'observe aucun palier correspondant.

Le diagramme de poudre Debye-Scherrer aux rayons X (rayonnement monochromatique  $\text{K}_\alpha$  du cuivre) du composé, indique par comparaison avec les clichés correspondant aux constituants purs, l'apparition de nouvelles raies caractérisant un corps nouveau bien cristallisé (clichés 1, 2, 3, planches hors texte).

## CHAPITRE IV

Complexes de l'oxyde de germanium  
et de quelques acides  $\alpha$ -monoalcools.

**Introduction.** — L'étude précédente a permis de prouver l'existence d'un complexe  $\text{Ge}^{\text{IV}}$ -tartrique renfermant un atome de germanium pour une molécule d'acide-alcool.

Le comportement du germanium semble ainsi le rattacher aux éléments voisins du tableau périodique (B, As, Sb, Bi).

Nous aborderons maintenant, pour compléter ce travail, la recherche de la constitution des composés susceptibles de se former entre le germanium et des  $\alpha$ -oxyacides plus simples que l'acide tartrique, ne contenant qu'une seule fonction alcool secondaire en  $\alpha$  d'un carboxyle, et que nous désignerons par  $\text{R} - \text{CHOH} - \text{COOH}$ .

Dans les travaux relatifs aux complexes métalliques d' $\alpha$ -mono-hydroxyacides (acides glycolique, lactique,  $\alpha$ -hydroxybutyrique, mandélique, malique, etc...) on trouve des composés analogues aux émétiques tartriques, mais les différents auteurs s'accordent à reconnaître une différence de composition (38) et de stabilité (39), (40) entre ces deux classes de composés.

Tandis que l'émétique résulte de la combinaison d'une molécule organique et d'une molécule minérale, les complexes des acides- $\alpha$ -monoalcools contiennent deux molécules organiques pour une d'oxyde minéral, et ils sont beaucoup moins stables que les émétiques tartriques.

Certaines considérations m'ont guidée dans le choix des  $\alpha$ -mono-hydroxyacides à étudier, principalement la remarque de Duquénnois (39) selon laquelle l'aptitude réactionnelle des acides-alcools :



semble renforcée par l'introduction de nouveaux carboxyles ou de groupes phényles au voisinage de la fonction :  $= \text{C} \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{OH} \end{matrix}$  qui semble présider à la formation des émétiques.

J'ai choisi parmi les  $\alpha$ -oxyacides organiques ne possédant qu'une seule fonction alcool, susceptibles de complexer le germanium, l'acide lactique :  $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{COOH}$ , l'acide mandélique ou phénylglycolique :  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CHOH} - \text{COOH}$ , et un diacide, l'acide malique :  $\text{CO}_2\text{H} - \text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{COOH}$ .

**Étude physico-chimique des complexes lactique, mandélique et malique du germanium, en solution aqueuse.** — PRÉLIMINAIRES. — L'acide lactique pur Prolabo, utilisé, est un liquide sirupeux de densité 1,24, incolore et inactif sur la lumière polarisée. L'acide mandélique, et l'acide malique synthétique du commerce, sont également inactifs.

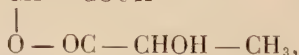
Si on considère l'absorption optique, dans l'ultra-violet des solutions de ces acides-alcools, elle ne subit que de très faibles modifications en présence de  $\text{GeO}_2$ . En outre on a constaté que les solutions d'acide mandélique évoluent avec le temps et deviennent de plus en plus absorbantes (45), par oxydation photochimique.

L'emploi des méthodes optiques pour l'identification en solution des complexes, a donc été écarté. Par contre, comme il a déjà été mentionné dans le chapitre premier, on observe en présence d'oxyde de germanium, un accroissement notable de la conductibilité électrique et de l'activité des ions  $\text{H}^+$  dans les solutions aqueuses d'acides lactique, mandélique et malique, indice de la formation d'acides forts complexes.

Rimbach et Ley (41), Honnelaitre (42), Souchay (29) entre autres, ont mis en évidence une action analogue des acides borique et molybdique sur les propriétés physiques des mêmes acides organiques en solution aqueuse. J'ai abordé l'étude systématique de ces modifications par la méthode des variations continues, en vue d'identifier les complexes du germanium prenant naissance en solution, d'en fixer la constitution, ainsi que d'en mesurer la stabilité.

**PRÉPARATION DES RÉACTIFS.** — La solution de  $\text{GeO}_2$  est préparée, selon la méthode habituelle, par dissolution à l'ébullition prolongée de l'oxyde spectroscopiquement pur provenant des Etats-Unis, dans l'eau et vérification du titre par volumétrie (32).

L'acide lactique pur employé contient toujours une certaine quantité d'éther lactyl-lactique :  $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COOH}$  qui est dû à la



réaction mutuelle de deux molécules d'acide. Le rapport entre la quantité d'acide libre et celle de l'éther varie avec la concentration et la température (il y a d'autant moins d'éther que la dilution est plus grande et la température plus élevée).

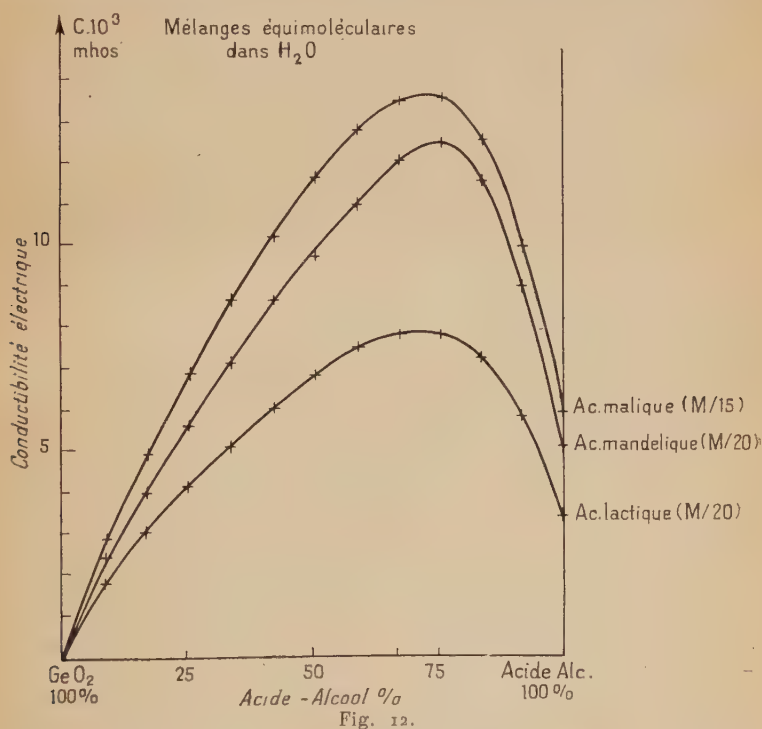
Pour éliminer l'éther lactyl-lactique, j'ai employé la méthode de Blaise (43). On dissout l'acide du commerce dans son poids d'eau environ, et on fait bouillir la solution pendant 12 heures, à reflux. Au bout de ce temps, on peut considérer que tout l'éther a été éliminé.

La solution ainsi obtenue est titrée exactement par acidimétrie (44) et conservée dans un flacon bouché à l'émeri. Les solutions lactiques de concentration déterminée, employées dans la méthode des variations continues, sont préparées par dilution d'un volume calculé de cette solution initiale concentrée.

Les solutions d'acides mandélique et malique ont été préparées par dissolution dans l'eau, de la quantité exactement pesée du solide.

DÉTERMINATION DIRECTE DE LA COMPOSITION DES COMPLEXES PAR LA MÉTHODE DES VARIATIONS CONTINUES. — La méthode des variations continues est appliquée à la conductibilité électrique et à l'activité des ions  $\text{H}^+$  dans les mélanges d'oxyde germanique et d'acide-alcool. J'ai vérifié, au préalable, que la variation de ces propriétés en fonction de la dilution, pour chacun des constituants, était sensiblement linéaire. En outre, de la même manière que pour l'acide tartrique, il a été vérifié que ce sont des propriétés sensiblement additives des constituants du mélange.

L'emploi de la méthode a donné les résultats suivants : dans un domaine de concentration compris entre ( $M/10$ ) et ( $M/100$ ), les courbes de conductibilité électrique (<sup>1</sup>) des mélanges équimoléculaires de  $\text{GeO}_2$  et



(<sup>1</sup>) La conductimétrie faisant intervenir tous les ions présents dans la solution, il n'est pas possible d'opérer en présence d'un excès de sel étranger qui permet de maintenir la force ionique sensiblement constante. En effet, dans ce cas, les variations relatives de conductivité dues à la réaction deviendraient négligeables. Il faut donc opérer dans l'eau pure, ce qui constitue un inconvénient important de la méthode.

d'acide-alcool en fonction de leur composition (fig. 12), s'écartent notablement de la droite obtenue par additivité. De même sur les courbes de l'activité des ions  $H^+$ , établies en fonction de la composition, à force ionique constante (toutes les solutions étant préparées dans  $NaCl$  1 M), on observe un écart très net par rapport à la loi d'additivité (fig. 13).

Dans tous les cas envisagés, quelle que soit la concentration commune des deux corps purs et la propriété employée le maximum de l'écart se produit toujours pour 66 p. 100 d'acide-alcool et 33 p. 100 de  $GeO_2$  (fig. 14).

J'ai ainsi pu montrer l'existence, en solution, d'une série de complexes formés respectivement entre l'oxyde de germanium et les acides lactique, mandélique (45) et malique, dont la composition identique pour les trois composés correspond à la combinaisons de deux molécules d'acide organique avec une molécule d'oxyde :



Mais ce résultat ne permet pas de préciser la nature du second membre de l'équation chimique ; tout au plus peut-on dire que le complexe formé est un acide plus fort que les acides simples constituants.

*Nombre de fonctions acides du complexe :*



J'ai pu déterminer avec certitude le nombre d'hydrogènes ionisables du type de complexe identifié entre l'oxyde de germanium et les  $\alpha$ -mono-hydroxyacides lactique, mandélique et malique. Une série de mesures de  $pH$  est effectuée sur des solutions d'acide-alcool de titre déterminé  $C_A$ , additionnées de  $GeO_2$ , en augmentant progressivement la proportion moléculaire  $\frac{GeO_2}{\text{acide-alcool}}$ . L'équilibre de formation du complexe tend vers une réaction quantitative, lorsque ce rapport croît, sans que le  $pH$  des mélanges soit sensiblement affecté par l'excès d'oxyde minéral.

La concentration  $(H^+)$  du mélange complexe est prise comme la différence entre  $(H^+)$  déduit de la lecture directe du  $pH$  de la solution et  $(H^+)_{GeO_2}$  provenant de l'excès connu de  $GeO_2$  (1). La courbe du rapport  $\frac{(H^+) \text{ sol. complexe}}{C_A}$  en fonction des proportions croissantes :  $\frac{GeO_2}{\text{acide-alcool}}$  doit tendre vers une valeur-limite représentant le nombre d'hydrogènes ionisables du complexe par molécule d'acide-alcool de départ.

(1) Une courbe de variation de  $(H^+)_{GeO_2}$  en fonction de la concentration molaire d'oxyde a été établie au préalable dans une solution aqueuse d'acide germanique pur. C'est rigoureusement une droite.



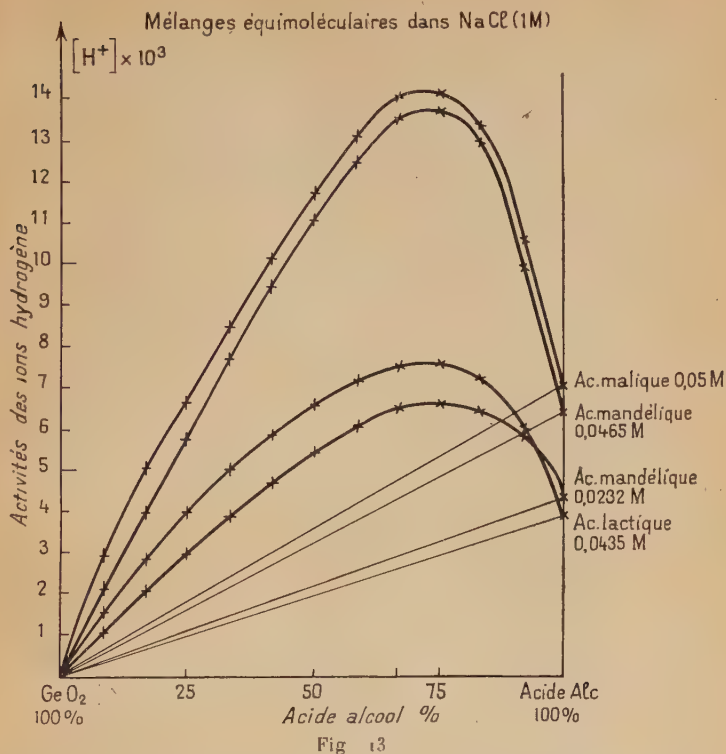
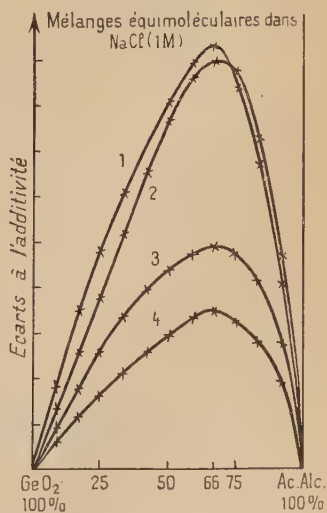


Fig. 14.

- Courbe 1 :  $\text{GeO}_2$ -Ac. malique  
 $5 \cdot 10^{-2}$  M
- Courbe 2 :  $\text{GeO}_2$ -Ac. mandélique  
 $4,65 \cdot 10^{-2}$  M
- Courbe 3 :  $\text{GeO}_2$ -Ac. lactique  
 $4,35 \cdot 10^{-2}$  M
- Courbe 4 :  $\text{GeO}_2$ -Ac. mandélique  
 $2,32 \cdot 10^{-2}$  M



Les résultats obtenus respectivement avec les acides mandélique, malique et lactique ont été groupés figure 15. On voit que le rapport  $\frac{C_{H+ \text{ complexe}}}{C_A}$  tend rapidement vers la valeur  $1/2$  pour les complexes mandélique et malique, tandis que pour le complexe lactique, la croissance est moins rapide. Ces faits peuvent s'interpréter en supposant

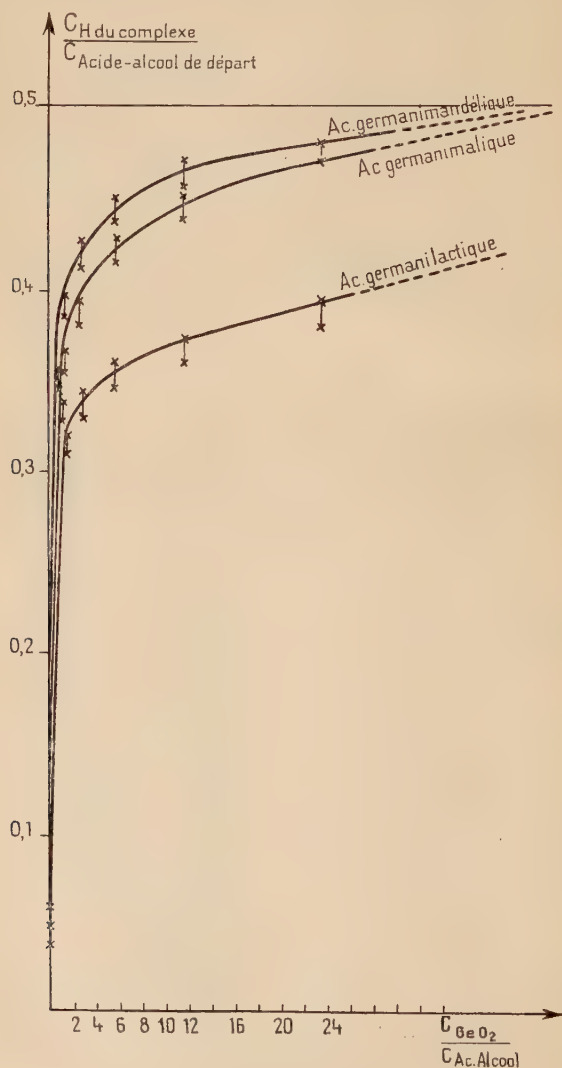


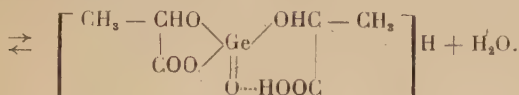
Fig. 15.

pour les trois complexes, une fonction acide fort pour deux molécules d'acide-alcool complexant, et par atome  $\text{Ge}^{\text{IV}}$ .

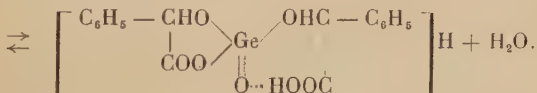
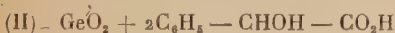
Le complexe lactique serait sensiblement moins stable que les deux autres.

MESURE DES CONSTANTES D'ÉQUILIBRE DES DIFFÉRENTS COMPLEXES. — En se basant sur les résultats précédemment obtenus on peut formuler les équilibres de formation de la manière suivante :

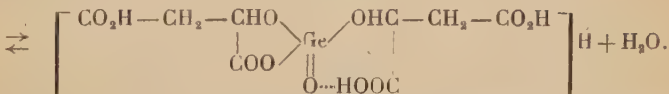
Dans l'acide lactique :



Dans l'acide mandélique :

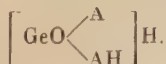


Dans l'acide malique :



*Remarque.* — Dans le cas de l'acide malique, le carboxyle situé en position  $\beta$  par rapport à la fonction alcool ne semble pas intervenir dans la liaison avec le métal. Seul le groupement  $=\text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$  aurait la propriété de complexer  $\text{Ge}^{\text{IV}}$ .

Désignons, pour simplifier l'écriture, la molécule complexante par  $\text{AH}_2$ , A symbolisant le radical  $\text{R} - \text{CHO} - \text{CO}_2 -$  ; le complexe s'écrit alors schématiquement :



Les équilibres (I), (II) et (III) sont représentés par l'équation simplifiée :



Pour évaluer la constante d'équilibre d'une telle réaction j'ai utilisé deux méthodes différentes.

a) *Méthode des variations continues.* — L'étude des solutions non équimoléculaires d'acide  $\alpha$ -monoalcool et de germanium a été effectuée soit dans l'eau pure, soit de préférence, en présence d'un excès de sel neutre permettant de maintenir constante la force ionique des mélanges.

Désignons par  $\Gamma$  la concentration molaire de la solution de  $\text{GeO}_2$ , et par  $\Gamma' = p\Gamma$  celle de la solution d'acide-alcool  $\text{AH}_2$ . Mélangeons un volume  $X$  de la seconde à un volume  $(1 - X)$  de la première.

La concentration  $Z$  du complexe dans la solution est maximum pour une certaine valeur de  $X$ , qu'il s'agit de déterminer expérimentalement.

La valeur de la constante d'équilibre est donnée par la formule :

$$K = \frac{2\Gamma[X(p+2) - 2]^3}{(p-1)(2-3X)^2}.$$

Les courbes de l'activité  $|H^+|$  dans les solutions non équimoléculaires (en présence de  $\text{NaCl}$  concentré) ainsi que les courbes de conductibilité électrique des solutions aqueuses, en fonction de  $X$ , permettent de fixer la composition maximum et de calculer  $K$  pour les trois complexes envisagés.

TABLEAU IV

*Constante d'équilibre du complexe lactique à 18° C.*

Propriété des mélanges, employée	Concentrations en		$p$	Compo- sition maximum $X$	$K$	$\mu$
	$\text{GeO}_2$ $\Gamma$	$\text{CH}_3\text{-CHOH-CO}_2\text{H}$ $\Gamma'$				
Conduct. dans $\text{H}_2\text{O}$ .	$5 \cdot 10^{-2}$	0,25	5	0,458	0,113	0,022
»	$5 \cdot 10^{-2}$	0,5	10	0,375	0,22	0,042
(H+) dans $\text{NaCl}$ (M/2).	$5 \cdot 10^{-2}$	0,25	5	0,483	0,22	0,528
(H+) dans $\text{NaCl}$ (M).	$3,96 \cdot 10^{-2}$	0,792	20	0,316	0,46	1,045
»	$4,75 \cdot 10^{-2}$	0,475	10	0,416	0,5	1,04
»	$3,17 \cdot 10^{-2}$	0,193	6,1	0,5	0,42	1,021
»	$5 \cdot 10^{-2}$	0,25	5	0,5	0,33	1,032
(H+) dans $\text{NaCl}$ (2M).	$5 \cdot 10^{-2}$	0,25	5	0,533	0,8	2,048

L'expérience a donné, pour les constantes d'équilibre des trois complexes étudiés, les valeurs suivantes résumées dans les tableaux IV, V et VI.

La force ionique  $\mu$  a été précisée dans chaque cas.

TABLEAU V

*Constante d'équilibre du complexe mandélique à 18° C.*

Propriété des mélanges, employée	Concentrations en		$p$	Compo- sition maxi- mum X	K	$\mu$
	$\text{GeO}_2$ $\Gamma$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHOH-CO}_2\text{H}$ $\Gamma'$				
Conduct. dans $\text{H}_2\text{O}$ .	$4,75 \cdot 10^{-2}$	0,285	6	0,4	$5,13 \cdot 10^{-2}$	0,95
(H+) dans NaCl (M 2).	$5 \cdot 10^{-2}$	0,247	4,95	0,45	$8,3 \cdot 10^{-2}$	0,54
(H+) dans NaCl (M)	$10^{-2}$	0,2	20	0,3	$8,4 \cdot 10^{-2}$	1,02
»	$5 \cdot 10^{-2}$	0,25	5	0,45	$8,97 \cdot 10^{-2}$	1,05
»	$4,75 \cdot 10^{-2}$	$0,95 \cdot 10^{-2}$	0,2	0,75	$8,4 \cdot 10^{-2}$	1,004
»	$4,65 \cdot 10^{-2}$	0,186	4	0,5	$12,4 \cdot 10^{-2}$	1,038
»	$4,65 \cdot 10^{-2}$	0,372	8	0,383	$11,2 \cdot 10^{-2}$	1,052
(H+) dans NaCl (2M).	$5 \cdot 10^{-2}$	0,247	4,95	0,475	$16,9 \cdot 10^{-2}$	2,07

TABLEAU VI

*Constante d'équilibre du complexe malique à 18° C.*

Propriété des mélanges, employée	Concentrations en		$p$	Compo- sition maximum X	K	$\mu$
	$\text{GeO}_2$ $\Gamma$	$\text{CO}_2\text{-CH}_2\text{-CHOH-CO}_2\text{H}$ $\Gamma'$				
(H+) dans NaCl (M)	$5 \cdot 10^{-2}$	1	20	0,275	0,25	1,050
	$2,5 \cdot 10^{-2}$	0,1	4	0,54	0,23	1,012
	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	2	0,616	0,225	1,009
	$5 \cdot 10^{-2}$	0,5	10	0,375	0,22	1,036
	$5 \cdot 10^{-2}$	0,25	5	0,475	0,17	1,030

Les fluctuations de K pour chaque complexe sont dues aux erreurs d'expérience, mais surtout aux variations de  $\mu$ . Nous verrons que ces valeurs se placent assez bien sur une courbe :  $\text{Log } K = f(\sqrt{\mu})$  tracée pour chaque complexe, au moyen d'autres valeurs de K obtenues par une seconde méthode que nous exposerons plus loin.

Évaluons l'erreur relative commise sur la constante d'équilibre :

$$\frac{dK}{K} \leq 3 \left[ \frac{(n+2)}{X(p+2)-2} + \frac{2}{(2-3X)} \right] dX$$

X est évalué environ à 0,01 près.

Pour les composés malique et mandélique  $\frac{dK}{K}$  est de l'ordre de 22 à 30 p. 100 (valeurs de p comprises entre 10 et 4).



Pour  $p = 20$  l'erreur atteint 50 p. 100, tandis que pour  $p = 2$  et 0.2 elle est plus grande (65 p. 100).

Pour le composé lactique, on évalue la constante  $K$  plus élevée, avec une erreur relative légèrement inférieure, mais restant du même ordre.

A force ionique égale, les valeurs obtenues pour  $K$ , dans les trois séries de complexes, présentent une bonne concordance aux erreurs d'expérience près.

A force ionique  $\mu \simeq 1$ , les constantes apparentes, évaluées par la méthode des variations continues, sont en moyenne, à 18° C :

$$\begin{aligned} K_{\text{lactique}} &= 0,43 \pm 0,1 \\ K_{\text{mandélique}} &= (9,8 \pm 2,5) \cdot 10^{-2} \\ K_{\text{malique}} &= 0,21 \pm 0,04. \end{aligned}$$

Ces résultats confirment la moins grande stabilité du complexe lactique entrevue par certains auteurs, et déjà mise en évidence sur les courbes de la figure 15.

b) *Seconde méthode du calcul de  $K$*  basée sur la mesure de la concentration en ions  $H^+$ , de mélanges complexes déterminés.

Ecrivons l'équilibre de formation du complexe :



On peut poser les relations suivantes :

$$(1) \quad K = \frac{(GeO_2) (AH_2)^2}{\left( GeO \begin{array}{c} \diagup A^- \\ \diagdown AH \end{array} \right)^2}.$$

$$(2) \quad C_{Ge \text{ total}} = (GeO_2) + \left( GeO \begin{array}{c} \diagup A^- \\ \diagdown AH \end{array} \right).$$

$$(3) \quad C_{\text{complexant total}} = (AH_2) + (AH^-) + 2 \left( GeO \begin{array}{c} \diagup A^- \\ \diagdown AH \end{array} \right).$$

$$(4) \quad k = \frac{(AH^-) (H^+)}{(AH_2)}.$$

$$(5) \quad (H^+) = (AH^-) + \left( GeO \begin{array}{c} \diagup A^- \\ \diagdown AH \end{array} \right).$$

*Remarque.* —  $(A^{--})$  est négligeable car l'ionisation de la fonction alcool est nulle à ces pH.

La résolution de ce système d'équations simples donne :

$$(AH_2) = \frac{C_{\text{complexant}} - 2(H^+)}{1 - \frac{k}{(H^+)}}$$

dont toutes les autres grandeurs découlent :

$$(AH^-) = (AH_2) \cdot \frac{k}{(H^+)}$$

$$\left( \text{GeO} \begin{array}{c} \text{A}^- \\ \text{AH} \end{array} \right) = (H^+) - (AH^-)$$

$$(GeO_2) = C_{Ge \text{ total}} - \left( \text{GeO} \begin{array}{c} \text{A}^- \\ \text{AH} \end{array} \right)$$

ce qui permet de calculer K.

Par conséquent, une simple mesure de pH, dont on déduit  $(H^+)$ , dans une solution de concentration connue en oxyde de germanium et en acide-alcool, suffit pour calculer la constante d'équilibre du complexe.

Dans les conditions opératoires utilisées (solutions aqueuses diluées), la concentration et l'activité des ions  $H^+$  peuvent être confondues sans grand risque d'erreur.

La force ionique  $\mu$  est prise égale à  $(H^+)$  total de la solution, puisque le complexe est monovalent.

Comme on opère dans l'eau, les constantes d'ionisation respectives des acides-alcools utilisés sont :

$$k = \frac{(CH_3 - CHOH - CO_2^-) (H^+)}{(CH_3 - CHOH - CO_2H)} = 1,38 \cdot 10^{-4}$$

$$k = \frac{(C_6H_5 - CHOH - CO_2^-) (H^+)}{(C_6H_5 - CHOH - CO_2H)} = 4,29 \cdot 10^{-4}$$

$$k = \frac{(CO_2H - CH_2 - CHOH - CO^-) (H^+)}{(CO_2H - CH_2 - CHOH - CO_2H)} = 4 \cdot 10^{-4}$$

Voici les résultats obtenus avec les différents complexes.

### Complexe germanilactique.

Ccomplexant total	C <sub>Ge</sub> total	pH	(H <sup>+</sup> ) <sub>total</sub>	(H <sup>+</sup> ) <sub>tot.</sub> -(H <sup>+</sup> ) <sub>GeO<sub>2</sub></sub> en excès	K	$\mu$
M/6	M/8	1,32	4,787.10 <sup>-2</sup>	4,741.10 <sup>-2</sup>	18, 5.10 <sup>-2</sup>	4, 7.10 <sup>-2</sup>
M/16	M/8	1,68	2,095.10 <sup>-2</sup>	2,031.10 <sup>-2</sup>	14, 6.10 <sup>-2</sup>	2,09.10 <sup>-2</sup>
M/96	M/8	2,34	4,571.10 <sup>-3</sup>	3,851.10 <sup>-3</sup>	7,02.10 <sup>-2</sup>	4, 5.10 <sup>-2</sup>
M/128	M/8	2,44	3,649.10 <sup>-3</sup>	2,929.10 <sup>-3</sup>	6, 3.10 <sup>-2</sup>	3,65.10 <sup>-2</sup>
M/160	M/8	2,51	3,117.10 <sup>-3</sup>	2,387.10 <sup>-3</sup>	5,77.10 <sup>-2</sup>	3.10 <sup>-2</sup>

*Complexe germanimandélique.*

C <sub>complexant total</sub>	C <sub>Ge total</sub>	pH	(H <sup>+</sup> ) <sub>total</sub>	$\frac{(H^+)_{tot.}}{-(H^+)_{GeO_2 \text{ en excès}}}$	K	$\mu$
M/6	M/8	1,23	$5,888 \cdot 10^{-2}$	$5,828 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-2}$	$5,9 \cdot 10^{-2}$
M/16	M/8	1,59	$2,591 \cdot 10^{-2}$	$2,531 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$2,56 \cdot 10^{-2}$
M/48	M/8	2,0	$10^{-2}$	$0,94 \cdot 10^{-2}$	$0,9 \cdot 10^{-2}$	$10^{-2}$
M/80	M/8	2,20	$6,412 \cdot 10^{-3}$	$5,712 \cdot 10^{-3}$	$0,34 \cdot 10^{-2}$	$0,64 \cdot 10^{-2}$
M/160	M/8	2,43	$3,695 \cdot 10^{-3}$	$2,955 \cdot 10^{-3}$	$0,24 \cdot 10^{-2}$	$0,36 \cdot 10^{-2}$

*Complexe germanimalique.*

C <sub>complexant total</sub>	C <sub>Ge total</sub>	pH	(H <sup>+</sup> ) <sub>total</sub>	$\frac{(H^+)_{tot.}}{-(H^+)_{GeO_2 \text{ en excès}}}$	K	$\mu$
M/6	M/8	1,25	$5,624 \cdot 10^{-2}$	$5,582 \cdot 10^{-2}$	$6,98 \cdot 10^{-2}$	$5,6 \cdot 10^{-2}$
M/24	M/8	1,78	$1,66 \cdot 10^{-2}$	$1,595 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$	$1,66 \cdot 10^{-2}$
M/80	M/8	2,21	$6,175 \cdot 10^{-3}$	$5,475 \cdot 10^{-3}$	$1,32 \cdot 10^{-2}$	$0,62 \cdot 10^{-2}$
M/160	M/8	2,44	$3,636 \cdot 10^{-3}$	$2,906 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-2}$	$0,36 \cdot 10^{-2}$

La précision de ces mesures est assez bonne.

Evaluons l'erreur relative commise sur la constante d'équilibre :

$$\frac{dK}{K} \leq \frac{d(GeO_2)}{(GeO_2)} + \frac{2d(AH_2)}{(AH_2)} + \frac{2d\left(GeO \begin{smallmatrix} A^- \\ AH \end{smallmatrix}\right)}{\left(GeO \begin{smallmatrix} A^- \\ AH \end{smallmatrix}\right)}$$

En définitive, en négligeant certains termes très petits, il vient :

$$\frac{dK}{K} \simeq \frac{d(H^+)}{(GeO_2)} + \frac{4d(H^+)}{(AH_2)} + \frac{2d(H^+)}{(H^+)}$$

Suivant le pH, l'erreur est différente et d'autant plus grande que le pH est plus élevé.

*Exemple.* — Complexe mandélique :

$$(AH_2) = 0,239 \cdot 10^{-2}$$

$$(H^+) = 0,9 \cdot 10^{-2}$$

$$(GeO)_2 = 11,5 \cdot 10^{-2}$$

Si le pH est évalué à 0,01 unité près :

$$d(H^+) = 0,21 \cdot 10^{-3}$$

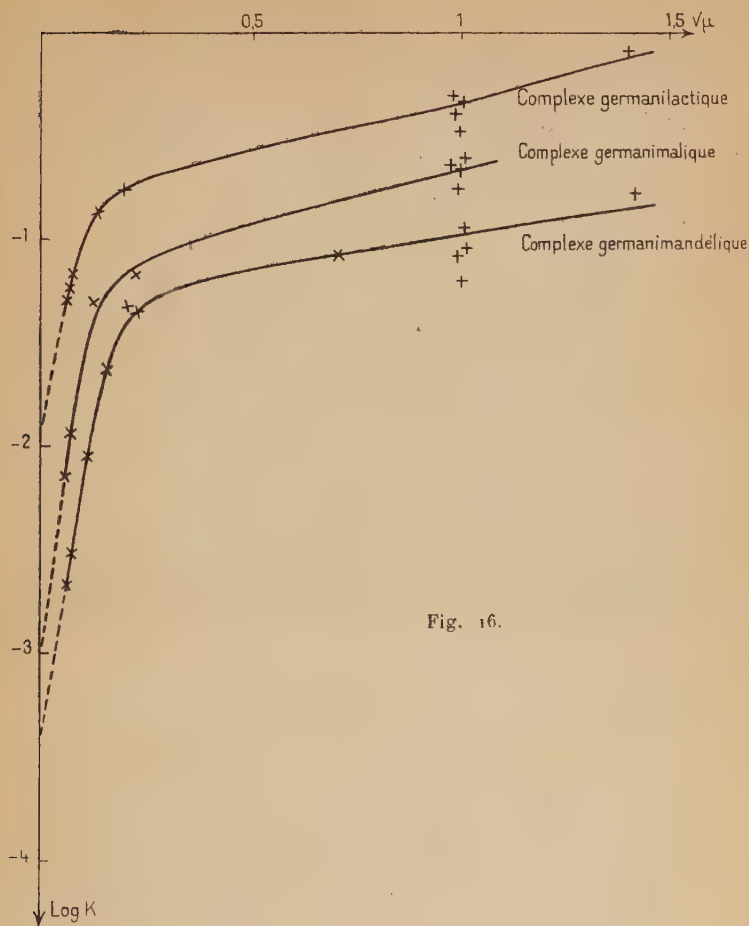


Fig. 16.

et :

$$\frac{dK}{K} \neq 40 \text{ p. } 100$$

$$K = 0,9 \cdot 10^{-2} \pm 0,36 \cdot 10^{-2}.$$

C) *Influence de la force ionique sur K.* — Les résultats obtenus par les deux méthodes précédentes permettent d'étudier l'influence de la force ionique sur la constante d'équilibre de chaque complexe.

On voit que la constante d'équilibre croît avec la force ionique, c'est-à-dire que le complexe est moins stable aux forces ioniques élevées.

On peut tracer pour chaque complexe la courbe :

$$\text{Log } K = f(\sqrt{\mu}) \text{ (fig. 16).}$$

En extrapolant à l'origine chacune des courbes obtenues, une valeur approchée de la constante réelle  $K_0$ , à force ionique nulle, a pu être calculée.

Complexe germanilactique :

$$K_0 \simeq 10^{-1,9} = 1,02 \cdot 10^{-2}.$$

Complexe germanimalique :

$$K_0 \simeq 10^{-2,92} = 1,2 \cdot 10^{-3}.$$

Complexe germanimandélique :

$$K_0 \simeq 10^{-3,4} = 3,98 \cdot 10^{-4}.$$

ÉTUDE CONDUCTIMÉTRIQUE. — Le titrage conductimétrique par la soude des acides complexes identifiés entre le germanium et les acides-alcools lactique, malique et mandélique, a mis en évidence une dégradation probable de l'anion complexe en ses constituants, après neutralisation de la fonction acide du complexe.

Ce phénomène est analogue à celui qui avait été observé pour le complexe germanitartrique (chap. III).

*Mode opératoire.* — On compare les trois courbes de titrage conductimétrique relatives :

- 1) au complexe en présence d'un excès de  $\text{GeO}_2$  favorisant sa formation sans influencer sur la conductibilité dans la première partie des courbes ;
- 2) à l'acide-alcool pur de même concentration que dans la solution précédente ;
- 3) à l'oxyde de germanium également de même concentration que dans la solution complexe :

40 cm<sup>3</sup> de solution de  $\text{GeO}_2$  (M/8) contenant de l'acide-alcool à la concentration (M/20) sont dilués à 80 cm<sup>3</sup> environ, et on suit à l'aide du dispositif du pont de Kohlrausch les variations de sa conductibilité électrique lorsqu'on verse goutte à goutte  $\text{NaOH}$  (N) à l'aide d'une microburette. Les variations de volume sont négligeables. 40 cm<sup>3</sup> de solutions pures de  $\text{GeO}_2$  (M/8), puis d'acide-alcool (M/20) sont dilués à 80 cm<sup>3</sup> et titrés successivement de la même manière que précédemment.

Les résultats des mesures pour l'acide mandélique sont groupés sur les courbes de la figure 17.

Il apparaît nettement que le complexe, s'il était formé quantitativement, présenterait une acidité forte pour deux molécules d'acide-alcool (minimum de la courbe quantitative en pointillé : pour 0,5 équivalent de soude par molécule d'acide mandélique).

En outre, il apparaît sur ces courbes que le complexe se dégrade par action des ions  $\text{OH}^-$ , en ses constituants, puisque après le minimum



observé les trois courbes de titrage du complexe et de ses constituants coïncident exactement dans la région comprise entre 0,5 et 1 équivalent de soude ajouté. Lorsque tout l'acide mandélique provenant de la



Fig. 17.

dégradation du complexe est neutralisé, la courbe de titrage de la solution complexe rejoint celle de l'oxyde germanique pur en excès dans la solution, c'est-à-dire lorsqu'on continue d'alcaliniser après le premier équivalent de soude ajouté.

COMPOSÉS SOLIDES ISOLÉS. — Le composé mandélique identifié en solution a été isolé à l'état cristallisé. On fait dissoudre dans le moins d'eau possible  $\text{GeO}_2$  et l'acide mandélique dans les proportions exigées par la formule (deux molécules d'acide-alcool pour une molécule d'oxyde).

On évapore sous vide sec. Bientôt des cristaux blancs se déposent sur les parois et surnagent à la surface du liquide. Les cristaux recueillis sont séchés à poids constant à  $100^\circ \text{C}$ .

Le germanium est dosé sous forme de bioxyde. Le rapport expérimentalement obtenu, du poids d'oxyde au poids total du produit, est



Fig. 18.

Thermogravimétrie de l'acide germanimalique.

exactement égal au rapport calculé d'après la formule du composé en solution.

$$\text{Rapport pondéral théorique : } \frac{\text{GeO}_2}{\text{composé}} = 0,267.$$

Le diagramme de poudre aux rayons X, du produit isolé présente de nouvelles raies par rapport aux diagrammes, des constituants pris séparément, et semble correspondre à un composé défini (cliché 4 hors texte).

De la même manière, le composé germanimalique a pu être obtenu à l'état cristallisé par évaporation lente d'un mélange contenant les quantités requises des constituants.

Le produit, après recristallisation dans l'eau, est séché, pulvérisé et calciné au four électrique pour doser  $\text{GeO}_2$ . Le rapport théorique :

$\frac{\text{GeO}_2}{\text{composé anhydre}}$  étant 0,294, j'ai trouvé pour le produit isolé un rap-

port expérimental égal à 0,26. L'écart étant assez important, supposons que le composé cristallise avec des molécules d'eau.

Pour un composé cristallisant avec deux molécules d'eau le rapport théorique devient :  $\frac{\text{GeO}_2}{\text{complexe, } 2\text{H}_2\text{O}} = 0,268$ , plus proche du rapport expérimental.

La courbe de décomposition thermique du composé malique ne permet pas de trancher cette question (fig. 18).

Le diagramme de poudre Debye-Scherrer aux rayons X semble correspondre à un composé bien défini différent du mélange des constituants (cliché 5 hors texte).

## CHAPITRE V

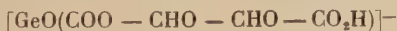
### CONCLUSION

En milieu acide, l'oxyde de germanium peut donner des complexes imparfaits avec les acides  $\alpha$ -alcools.

Pour l'acide tartrique, diacide-dialcool, l'étude a été menée par différentes méthodes : mesures de pouvoir rotatoire, d'activité  $[\text{H}^+]$ , de conductibilité électrique.

Toutefois le domaine d'investigation a été limité aux faibles concentrations (inférieures à  $10^{-1}$ ) à cause de la faible solubilité de l'oxyde minéral.

Les différentes méthodes (variations continues, polarimétrie, potentiométrie) et les considérations de valence s'accordent pour mettre en évidence la formation de l'anion complexe monovalent :

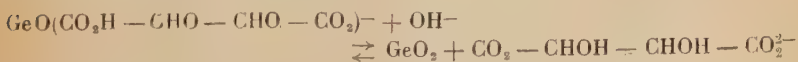


dont la stabilité est mesurée par :

$$K_{\text{se}} = \frac{C_{\text{GeO}_2} \cdot C_{\text{COOH} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{COO}^-}}{C_{\text{GeO}(\text{COO} - \text{CHO} - \text{CHO} - \text{COOH})^-}} = 7 \cdot 10^{-6} \text{ ou } 10^{-5,2}$$

à la force ionique  $\mu = 1$ .

En milieu neutre et alcalin, j'ai mis en évidence une dégradation progressive de l'ion complexe en ses constituants par action des ions  $\text{OH}^-$ , suivant la réaction :



dont la constante d'équilibre a été évaluée à  $10^5$ .

Un composé cristallisé germanitartrique a été isolé à partir d'acide tartrique et d'oxyde de germanium.

Il s'écrit :



composition identique à celle du complexe identifié en solution.

Toutes les méthodes utilisées pour le complexe tartrique n'ont pu être employées pour l'étude des complexes lactique, mandélique et malique, en particulier la polarimétrie.

La méthode de titrage potentiométrique ne donnait aucun résultat du fait de la trop faible stabilité des acides complexes formés en solution.

Par contre la méthode des variations continues, appliquée à l'activité des ions  $\text{H}^+$  et à la conductibilité électrique, a été utilisée avec succès, aussi bien pour établir la formule des complexes que pour évaluer leur stabilité à la température ordinaire. A force ionique  $\mu = 1$ , une constante apparente est ainsi déterminée pour chacun des complexes :

$$K_{\text{lactique}} = \frac{C_{\text{GeO}_2} \cdot C_{\text{ac. lactique}}^2}{C_{\text{complexe}} \cdot C_{\text{H}^+}} = 0,43.$$

$$K_{\text{mandélique}} = \frac{C_{\text{GeO}_2} \cdot C_{\text{ac. mandélique}}^2}{C_{\text{complexe}} \cdot C_{\text{H}^+}} = 0,09.$$

$$K_{\text{malique}} = \frac{C_{\text{GeO}_2} \cdot C_{\text{ac. malique}}^2}{C_{\text{complexe}} \cdot C_{\text{H}^+}} = 0,21.$$

J'ai pu déterminer les constantes réelles à force ionique nulle :  $K_0$  (lactique)  $= 1,02 \cdot 10^{-2}$  ;  $K_0$  (mandélique)  $= 3,98 \cdot 10^{-4}$  ;  $K_0$  (malique)  $= 1,2 \cdot 10^{-3}$ .

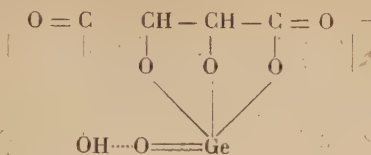
Le complexe lactique est moins stable que les complexes mandélique (substitution d'un radical phényle en  $\alpha$  du groupe :  $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ ) et malique (substitution d'un carboxyle en  $\beta$  du groupement chélatant), conformément à une règle établie par Duquénnois.

Deux composés cristallisés du germanium ont été isolés à partir d'acide mandélique et d'acide malique. Ils ont la même composition que les complexes existant en solution.

On peut essayer d'expliquer la formation de complexe en milieu acide et leur destruction en milieu alcalin. Deux groupements organiques :  $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$  fixent par covalence un radical minéral tel que

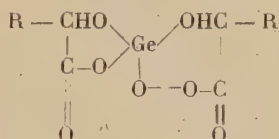
$\text{GeO} -$ , qui se lie à la fois à deux hydroxyles alcooliques et à un carboxyle, en donnant des complexes chélatés.

Dans le cas de l'acide tartrique, la chélation est plus poussée (deux anneaux sur la même chaîne carbonée).



Ce qui expliquerait la plus grande stabilité de ce complexe.

Les ions  $\text{OH}^-$  agissant sur l'anion complexe neutralisent la deuxième fonction acide du complexant avec rupture de la liaison hydrogène présumée, et les deux groupes électro-négatifs de la molécule se repoussent :



Il peut en résulter une rupture progressive du cycle par modification des forces de liaison.

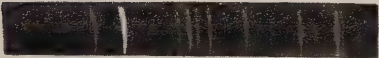
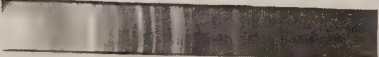





L'action de l'eau sur les restes organique et germanique régénère l'anion organique  $\text{R} - \text{CHOH} - \text{CO}_2^-$ , et  $\text{GeO}_2$ .

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) E. DARMOIS. — *J. Chim. Phys.*, 1930, **27**, 180.
- (2) J. BOESEKEN. — *Ber. chem. Gesells.*, 1913, **46**, 2612.
- (3) J. BOESEKEN. — *Bull. Soc. Chim.*, 1933, **53**, 1348.
- (4) P. DUQUÉNOIS. — *Thèse Paris*, 1935, p. 54.
- (5) ROSENHEIM. — *Zeit. anorg. Chem.*, 1931, **200**, 173; 1932, **202**, 162.
- (6) A. TCHAKIRIAN. — *Thèse Paris*, 1939.
- (7) A. TCHAKIRIAN. — *C. R.*, 1937, **204**, 356.
- (8) T. MOELLER et NIELS C. NIELSEN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **20**, 5106.
- (9) A. TCHAKIRIAN. — *Bull. Soc. Chim.*, 1932, **51**, 846.
- (10) P. BÉVILLARD. — *Thèse Paris*, 1954.
- (11) MAGNANINI. — *Gazz. Chim. Ital.*, 1890, **20**, 428, 441, 448.
- (12) BOESEKEN. — *Rec. Trav. Chim., P.-B.*, 1915, **35**, 213; 1918, **37**, 139; 1921, **40**, 560-578; 1922, **44**, 199.
- (13) BURGESS et HUNTER. — *J. Chem. Soc., London*, 1929, **132**, 2838.
- (14) H. T. S. BRITTON et P. JACKSON. — *J. Chem. Soc., London*, 1934, **2**, 1002.
- (15) HERMANS. — *Z. anorg. Chem.*, 1925, **142**, 111.
- (16) FOX et GAUGE. — *J. Chem. Soc., London*, 1911, **99**, 1075.



- (17) VAN LIEMPT. — *Rec. Trav. Chim., P.-B.*, 1920, **39**, 358.
  - (18) P. JOB. — *Ann. Chim.*, 1928, **9**, 113.
  - (19) BAUDRAN. — *Ann. Chim. Phys.*, 1900, **19**, 544.
  - (20) E. DARMOIS. — *Bull. Soc. Chim., Belgique*, 1927, **36**, 67.
  - (21) GIRARD et LECOMTE. — *C. R.*, 1955, **241**, 292.
  - (22) LOWRY. — *J. Chem. Soc., London*, 1929, 2853.
  - (23) LOURIJSEN-TEYSSÈDRE. — *Thèse Paris*, 1953.
  - (24) YEU-KI-HENG. — *J. Chim. Phys.*, 1936, **33**, 356.
  - (25) A. TCHAKIRIAN et P. BÉVILLARD. — *C. R.*, 1951, **233**, 1033.
  - (26) O. VARTAPETIAN et A. TCHAKIRIAN. — *C. R.*, 1953, **236**, 81.
  - (27) LOURIJSEN-TEYSSÈDRE. — *Bull. Soc. Chim.*, 1955, 1118.
  - (28) J. BYÉ. — *Bull. Soc. Chim.*, 1942, **9**, 360.
  - (29) P. SOUCHAY. — *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **16**, 122.
  - (30) G. CARPÉNI et A. TCHAKIRIAN. — *C. R.*, 1948, **226**, 725.
  - (31) G. CARPÉNI. — *Bull. Soc. Chim.*, 1948, 629.
  - (32) A. TCHAKIRIAN. — *C. R.*, 1928, **187**, 229.
  - (33) L. MEITES. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 3271.
  - (34) M. BOBTELSKY et J. JORDAN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 1824.
  - (35) C. BERTIN-BATSCH. — *Thèse ing.-docteur*, Paris, 1952.
  - (36) H. BABKO et T. N. RYCHKOVA. — *Zhur. Obsheei, Khim.*, 1948, **18**, 1617.
  - (37) J.-P. MATHIEU. — *Les théories moléculaires du pouvoir rotatoire*, 1946, Gauthier-Villars, Paris, p. 211.
  - (38) Y. VOLMAR et G. GOETTELMANN. — *Bull. Soc. Chim.*, 1948, 514.
  - (39) P. DUQUÉNOIS. — *Bull. Soc. Chim.*, 1934, 1387.
  - (40) Y. VOLMAR et R. BETZ. — *C. R.*, 1933, **196**, 355; **197**, 414.
  - (41) RIMBACH et LEY. — *Zeits. Physik. Chem.*, 1922, **100**, 393.
  - (42) A. HONNELAITRE. — *Ann. Chim.*, 1925, **3**, 5.
  - (43) BLAISE. — *Bull. Soc. Chim.*, 1914, **15**, 662.
  - (44) V. GRIGNARD. — *Traité de Chimie organique*, **11**, 126.
  - (45) O. VARTAPETIAN. — *C. R.*, 1954, **239**, 1139.
  - (46) Jean LEFÈVRE. — *Thèse Paris*, 1956.
  - (47) J. BARDET et A. TCHAKIRIAN. — *C. R.*, 1929, **188**, 914.
  - (48) DENNIS, TRESSLER et HANCE. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1923, **45**, 1380.
-

1		GeO <sub>2</sub>
2		Ac. tartrique
3		Composé Ge <sup>IV</sup> tartrique
		Ac. mandélique
4		Composé Ge <sup>IV</sup> mandélique
		Ac. malique
5		Composé Ge <sup>IV</sup> malique



# TABLE DES MATIÈRES

## DU TOME 2

	Pages
Titre de volume . . . . .	1
Sur la (-) hydroxypinocamphone. Action de l'acide acétique sur sa semicarbazone, par MARIUS BADOCHÉ et MARCEL DELÉPINE . . .	5
Contribution à l'étude de l'éther oxyde d'éthyle. Milieu réactionnel en chimie minérale, par G. MONNIER . . . . .	14
Contribution à l'étude physico-chimique des phosphates de sodium, de potassium et de silicium, par ROBERT JARY . . . . .	58
Recherches sur les $\varepsilon$ -glycols diacétyléniques conjugués symétriques, par LÉON AUDIER . . . . .	105
Symposium sur les méthodes électrochimiques modernes d'analyse.	144
Étude des xanthates d'alcool polyvinylique et de certains de leurs dérivés, par A. NICCO . . . . .	145
Sur les pyrylocyanines nouvelles obtenues par hydratation acide de polyalkynylcarbinols symétriques, par MICHEL SIEMIATYCKI . . .	189
Contribution à l'étude de l'état vitreux et de la cristallisation des solutions aqueuses, par G. VUILLARD . . . . .	233
Contribution à l'étude de l'alloocimène, par YVONNE CHRÉTIEN-BESSIÈRE. . . . .	301
Hydrocarbures indénofluoréniques orthoquinoïdes. Recherches en rapport avec leur autoxydation, par ANDRÉ LE BERRE . . . . .	371
Association moléculaire et radicalisation envisagées comme causes de coloration en série phénazinique, par YVES FELLION . . . . .	426
Recherches sur le magnétisme de la liaison chimique totalement délocalisée, par ANDRÉ MARCHAND. . . . .	469
Contribution à l'étude des nitrures, des acétylures et des siliciures. Mise en évidence de l'ion $N^{3-}$ . Recherches sur l'existence d'un ion carbone, par E. MASDUPUY . . . . .	527

	Pages
Sur quelques acides aminés aromatiques et leurs produits de polycondensation, par EUGÈNE FELTENSTEIN . . . . .	587
Synthèse à partir des oximinocétones, par SUZANNE SAMNE . . . .	629
Synthèses de diacides, d'acides aminés et d'une diamine à partir du furfural, par ROLAND CHRÉTIEN . . . . .	682
Contribution à l'étude de réactions à mécanisme hétérogène-homogène, par GÉRARD ROTTNER . . . . .	730
Étude de l'influence de l'environnement moléculaire sur les propriétés spectroscopiques du groupe carbonyle en ultraviolet et en infrarouge, par PIERRE MARONI . . . . .	757
Contribution à la synthèse des composés acétyléniques, par WLADYSLAW CHODKIEWICZ . . . . .	819
Hydratation des polymères hydrophiles. Solubilité. Relargage, par JEAN NÉEL . . . . .	870
Contribution à l'étude des complexes du germanium et de quelques acides-alcools, par OPHÉLIE VARTAPETIAN . . . . .	916
* . . . .	
Livres nouveaux. . . . .	138, 298, 967



## LIVRES NOUVEAUX

---

**Tables de constantes et données numériques. Diamagnétisme et paramagnétisme**, par G. FOEX. **Constantes sélectionnées** : n° 7 suivi de **Relaxation paramagnétique**, par C.-J. GORTER et L.-J. SMITS. 1 vol. 325 pages (Masson et Cie, édit., Paris, 1957). Prix : Br. : 8 800 fr. ; cart. : 9 700 fr.

Les *susceptibilités magnétiques*, les *moments magnétiques* et les *points de Curie* sont donnés pour les corps simples, les alliages, les composés minéraux, les minéraux naturels, les composés organiques, les radicaux libres et les substances mésomorphes.

Sont indiqués les effets sur la susceptibilité du travail à froid des métaux, de la dimension des particules, de l'adsorption des couches minces et du bombardement neutronique.

Les modules et incréments utilisés dans les systématiques magnéto-chimiques sont également notés.

Ces diverses données sont réparties en tables numérotées. Les premières tables contiennent toutes les substances citées dans l'ouvrage avec renvoi éventuel aux autres tables où elles figurent.

Les substances minérales sont classées par ordre alphabétique du cation (ou du métal complexé), les substances organiques par formules brutes. Des répertoires de substances minérales et organiques facilitent la recherche.

Chaque donnée numérique est accompagnée des références bibliographiques correspondantes. La bibliographie (2 448 références) s'étend de 1853 (mémoire de Faraday) à 1956. Un index de noms d'auteurs suit la liste des références bibliographiques.

En une dizaine de pages, le Professeur C.-J. Gorter et son collaborateur L.-J. Smits ont montré l'intérêt du phénomène de *Relaxation paramagnétique* en donnant quelques résultats, obtenus de 1938 à 1951, des méthodes par absorption et par dispersion à des températures allant jusqu'à celles de l'hydrogène et de l'hélium liquide.

P. I.

---

*Le Gérant* : G. MASSON.

---





**DATE DUE**

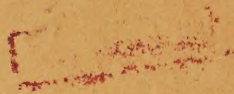
JUN 15 1981

**PERIODICALS MUST BE RETURNED  
TO PERIODICALS DESK ONLY**





3 8198 303 253 221  
THE UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO



185



